ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



8

АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 5-00-11, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 22/VIII-1959 г. Т-08963 Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$ Бум. л. 5
Печ. л. 13,7+2 вклейки Уч.-изд. л. 15,8 Тираж 3285 экз. Заказ 1964

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 8

ЗА УСПЕШНОЕ РЕШЕНИЕ НОВЫХ ЗАДАЧ

Недавно закончил работу Пленум Центрального Комитета КПСС. Пленум обсудил вопрос о работе партийных и советских организаций и советов народного хозяйства по выполнению решений XXI съезда КПСС об ускорении технического прогресса в промышленности и строительстве. Органической частью этого вопроса явилось обсуждение докладов о выполнении Пленума ЦК КПСС от 7 мая 1958 г. об ускорении развития химической промышленности и мерах по дальнейшему подъему текстильной промышленности.

В работе Пленума приняло участие большое количество приглашенных руководящих партийных, советских, хозяйственных, профсоюзных, комсомольских работников, руководителей и сотрудников научных учреждений, ведущих конструкторов, передовиков производства, изобретателей и рационализаторов. Это безусловно способствовало глубокому обсуждению вопросов и выработке решений. С речью «За дальнейший подъем производительных сил страны, за технический прогресс во всех отраслях народного хозяйства» на Пленуме выступил Первый секретарь ЦК КПСС. Председатель Совета Министров СССР товарищ Н. С. Хрущев. Пленум единогласно принял решения по рассматриваемым вопросам, а также Обращение к рабочим, работницам, ко всем трудящимся Советского Союза. Постановление и Обращение Пленума ЦК КПСС имеют огромное значение для дальнейшего технического прогресса и укрепления экономического могущества нашей Родины. В постановке и обсуждении вопросов на Пленуме ЦК и в принятии по ним решений еще раз проявлена забота нашей партии об интересах советского человека, о его благе. Материалы Пленума подробно публиковались во время его работы и были единодушно одобрены и поддержаны всеми народами СССР и социалистического лагеря.

Рассматривая вопрос о ходе выполнения постановления Пленума ЦК от 7 мая 1958 г., июньский Пленум отметил значительную работу, проведенную партийными и хозяйственными организациями по развитию химической промышленности, но одновременно признал, что организационный уровень и содержание этой работы еще не отвечают поставленным задачам.

Проведенные под руководством партийных организаций обсуждения в Химических институтах Академии наук итогов годового выполнения Постановления Майского Пленума ЦК КПСС также показали, что в институтах проведена существенная работа, но в то же время имеются и серьезные недостатки. Перед химической наукой задачи, поставленные Майским Пленумом, в настоящее время, в свете решения Июньского Пленума, приобрели еще большую значимость.

Основным средством технического прогресса Коммунистическая Партия рассматривает комплексную механизацию и автоматизацию производства, имеющие не только экономическое, но и огромное социальное значение. Технический прогресс в нашей стране неизбежно ведет к росту производительности труда, сокращению рабочего дня и увеличению времени, которое может трудящийся отдать для отдыха и удовлетворению культурных запросов. Новая техника явится мощным фактором повышения культурно-технического уровня и ликвидации существенных

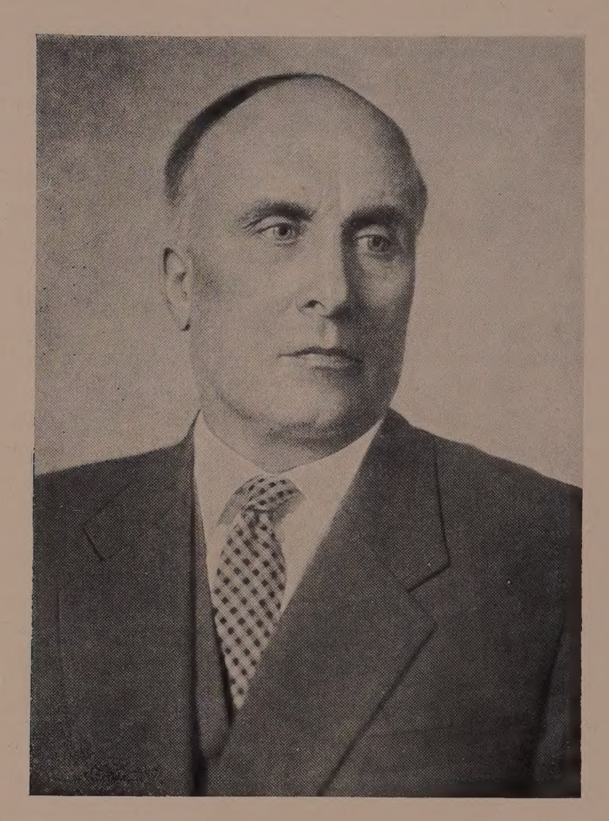
различий между умственным и физическим трудом. В подъеме производительных сил страны будут иметь большое значение химизация народного хозяйства вообще и ускоренное развитие производства синтетических материалов в частности.

В техническом прогрессе народного хозяйства СССР еще более повышается роль науки. Необходимо улучшать научно-исследовательские и опытные работы и ускорять внедрение научных достижений в производство. Наши ученые в содружестве с работниками производства призваны вооружать народное хозяйство новыми открытиями, теоретическими исследованиями, выводами и рекомендациями.

«Советские ученые — сказал товарищ Н. С. Хрущев на пленуме ЦК КПСС — имеют большие заслуги перед народом. Жизнь ставит перед наукой новые задачи. Поэтому нужно и впредь уделять больше внимания развитию науки, укреплению ее связи с жизнью».

В постановлении Июньского Пленума ЦК КПСС перед наукой поставлены грандиозные задачи в деле технического прогресса в ускорении внедрения научных достижений в производство. Одной из первоочередных задач является дальнейшее творческое развитие науки и техники в неразрывной связи с практикой коммунистического строительства.

Советские ученые вместе со всем народом нашей Родины, под руководством испытанного вождя, организатора побед — Ленинской партии успешно будут проводить в жизнь решения Пленума ЦК КПСС.



АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ
НЕСМЕЯНОВ

Глубокоуважаемый Александр Николаевич!

Отделение химических наук АН СССР и Редколлегия журнала «Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения и тридцатипятилетием научной, педагогической и общественной деятельности.

Ваши исследования в области химии металлоорганических и шире — элементоорганических соединений, охватившие значительную часть периодической системы Менделеева, создали многочисленные и разнообразные синтетические «пути сообщения» в этой области и дали науке новые типы веществ, новые важные реакции, закономерности и правила. Значение их далеко вышло за рамки химии элементоорганических соединений и охватило широкую область органической химии. Результаты Ваших работ наряду с общепризнанным торетическим значением получили важное практическое применение и положены в основу новых промышленных технологических процессов.

Ваша деятельность в Академии наук СССР сначала как академика — секретаря Отделения химических наук АН СССР, а потом — как президента Академии наук СССР во многом способствовала расцвету советской науки и ее творческому участию в строительстве коммунизма в СССР.

Желаем Вам, дорогой Александр Николаевич, доброго здоровья, новых крупных научных достижений, новых славных практических дел.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

К 60-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А. Н. НЕСМЕЯНОВА

9 сентября 1959 г. исполнилось 60 лет со дня рождения выдающегося советского ученого президента АН СССР академика Александра Николаевича Несмеянова.

Окончив Московский государственный университет в возрасте двадцати трех лет, он надолго связывает свою судьбу с деятельностью этого крупнейшего центра науки, культуры и высшего образования. Вначале студент, затем ассистент, доцент и заведующий кафедрой органической химии и, наконец, ректор старейшего в нашей стране университета, он впоследствии становится строителем нового величественного здания на Ленинских горах. Новый Московский университет, с его великолепными современными лабораториями, знаменующий великую заботу Коммунистической партии о развитии науки в социалистической стране, планируется, а затем строится под непосредственным руководством А. Н. Несмеянова. В его лабораториях продолжает развиваться та большая и плодотворная научная деятельность Александра Николаевича, которую он начал студентом в старом здании университета на Моховой и которая в настоящее время составляет гордость отечественной химии.

Начало научной деятельности Несмеянова ознаменовалось в 1929 г. крупным успехом открытия нового метода синтеза металлоорганических соединений, который в настоящее время широко известен под названием реакции Несмеянова. Этот метод, заключающийся в действии металлов на двойные соли диазония, сделал доступными ароматические органические производные ртути, мышьяка, сурьмы, олова, висмута, свинца и других металлов. С этих пор научные интересы А. Н. Несмеянова оказываются надолго связанными с пограничной областью органической и неорганической химии.

Изучение механизма разложения солей диазония привело А. Н. Несмеянова к выводу о возможности, с ранее известным гомолитическим, также и гетеролитического разрыва связей этих веществ с образованием остатка ароматического ядра, который должен носить катионоидный характер; это им и было подтверждено на примерах разложения борофторидов диазониев в присутствии пиридина, нитробензола, хлор- и бромбензола с образованием соответственно солей фенилпиридиния и метафенилнитробензола. Эти же работы привели к образованию ранее неизвестного типа солей хлорония и бромония, которые оказались исключительно интересными арилирующими агентами. В результате обширных экспериментальных работ в области металлоорганических соединений А. Н. Несмеянов дал точные формулировки закономерностям, связывающим строение атомов элементов с их способностью образовывать устойчивые органические производные. А. Н. Несмеянов отмечает, что прочность металл-углеродной связи ослабляется в случае неиспользования α или f валентных уровней; в этом случае соединения становятся нетипичными, нелетучими, как, например, тетраметилплатина, или вовсе неспособными к существованию.

К этой же области химии относятся работы А. Н. Несмеянова с сотрудниками в области так называемых ценов. Им установлен ряд закономерностей ориентации при замещении в ферроценовом ядре, изучены реакции электрофильного замещения, алкилирования, ацилирование, металли-

рование (Li, Na, Hg и др.), конденсации ферроценов с альдегидами и др. Особенно интересные результаты, важные в теоретическом отношении, достигнуты при изучении явления сопряжения связей в молекуле ферроцена. Так А. Н. было показано, что вступление электродонорного заместителя (алкила) в одно из ядер ферроцена активирует не только ядро, в которое вступает заместитель, но и другое; введение электронегативного заместителя ведет к пассивированию ферроцена. Далее им изучены константы диссоциации амино- и оксипроизводных фенилферроцена и показано, что ферроценильный остаток в ароматическом ядре проявляет электродонорный эффект. Очень интересным оказался факт повышения константы диссоциации ферроцендикарбоновых кислот такого типа, где кислотные группы находятся в разных ядрах, по сравнению с ферроценилкарбоновой кислотой — факт, еще раз свидетельствующий о том, что сопряжение связей в ферроцене передается через атом железа.

Работы по выяснению природы металл-углеродной связи привели А. Н. Несмеянова к открытию ряда новых закономерностей в вопросах таутомерии и двойственной реакционной способности органических веществ. Так, изучая ртутные производные различных оксосоединений, А. Н. Несмеянов устанавливает, что при их превращениях образуются производные, не соответствующие исходной структуре ртутного соединения. Несмеянов строго доказывает структуру исходных веществ как истинных ртутьорганических соединений, доказывает невозможность их таутомерии с ртутными производными энолов и вводит понятие и принцип двойственной реакционной способности веществ определенного типа, когда таутомерия невозможна. Причина подобного рода явления, как показал А. Н. Несмеянов, заключается в природе металл-углеродной связи и в способности ее к сопряжению. Далее А. Н. Несмеянов расширяет круг исследований на металлические производные кетоэнолов и, в частности, на ацетоуксусный эфир и его гомологи. Старая точка зрения распространяла представление о таутомерии кетоэнолов также и на их металлические производные. Таутомерия последних была экспериментально опровергнута опытами А. Н. Несмеянова по выделению цис- и транс-изомеров солей кетоэнолов. Отсутствие переходов друг в друга изомерных солей и строгое соответствие конфигурации полученных из них производных конфигурации исходных солей с неизбежностью приводят к заключению об их энолятном строении и об отсутствии таутомерии между ними и С-металлическими производными.

Таким образом, результат алкилирования солей энолов к атому углерода мог быть объяснен только на основе ранее установленного А. Н. Несмеяновым принципа сопряжения связей и по образному его выражению «перенесением реакционного центра» являющегося следствием сопряжения. Значительное внимание при этом цикле многолетних и теперь плодотворно продолжающихся работ А. Н. Несмеянов уделяет вопросам стереохимии. Так, исследуя β-хлорвинильные производные ртути, он устанавливает общий принцип неизменяемости конфигурации при передаче β-хлорвинильного радикала от одного металла к другому. Так, из цис-β-хлорвинилмеркурийхлорида при действии на него галогенидов других металлов образуется всегда цис-β-хлорвинильное производное нового металла и соответственно транс-производное из транс-β-хлорвинилмеркурийхлорида. Этот принцип неизменяемости конфигурации является столь же общим, как и принцип обращения конфигурации Вальдена.

Работы А. Н. Несмеянова по получению цис- и транс-изомерных β-хлорвинильных производных мышьяка, сурьмы и др. металлов имеют немаловажное значение в вопросах связи между конфигурацией и физиологическим действием. Неизменные интересы А. Н. Несмеянова в области химии элементов с переменной и необычной валентностью привели его к изучению химии карбонилов хрома, молибдена и вольфрама. Здесь им показаны новые наиболее удобные из известных методы их получения

и свойства, позволяющие использовать эти соединения в целях получения абс. чистых металлов, новых антидетонаторов и др. целях. Перечисленные выше работы А. Н. Несмеянова изложены далеко не в хронологическом порядке. Однако даже отдельные работы большой и научной школы, неизбежно рано или поздно восполняя недостающие звенья в цепи, складываются в стройную и общую научную концепцию. Так и эти многолетние исследования А. Н. Несмеянова повели к созданию новых теоретических представлений в большой области и потребовали изменения старых, отживших представлений, которые до последнего времени входили даже в солидные учебники по органической химии.

Большой интерес представляет, если можно так выразиться, вторая глава его работ, посвященная новому и неисследованному типу веществ—β-хлорвинилкетонам. Важной особенностью этого типа веществ является, как установил А. Н. Несмеянов, высокая подвижность атома хлора β-хлорвинилкетоны несомненно являются, как он говорит, своеобразными «винилогами хлорангидридов кислот». А. Н. Несмеяновым с сотрудниками были осуществлены многочисленные реакции «кетовинилирования» веществ жирного и ароматического рядов и ряд конденсаций β-хлорвинилкетонов по типу Дильса — Алдера. На основе этих реакций был осуществлен переход к самым разнообразным, в том числе и новым гетероциклическим системам: пиразолу, изоксазолу, гомологам и кетонам пиридинового ряда, к солям бензопирилия и бензофлавилия — дегидрохинолизиния, 1-азадегидрохинолиния, 1,9-диазадегидрохинолизиния и др. Этот класс веществ дал химику-синтетику неограниченные возможности синтеза сложных и чрезвычайно интересных в физиологическом отношении веществ.

В последние годы А. Н. Несмеяновым широко изучаются реакции теломеризации с целью изучения различных бифункциональных соединений, имеющих огромное значение в химии высокомолекулярных веществ. Эти работы получили еще более интенсивное развитие после Майского пленума и XXI съезда КПСС. На основе изучения теломеризации этилена тетрахлорметаном А. Н. с сотрудниками широко обследован класс тетрахлоралканов, содержащих реакционноспособные заместители в α и ω положениях прямой углеродной цепи. На основе тетрахлоралканов сделался возможным переход к ω-замещенным: хлор-, амино-, меркапто-, циан-, сульфо- и карбоновым кислотам, к α, ω′-дикарбоновым кислотам, в частности, такого типа, углеводородная цепь которых симметрично включает гетероатомы серы, азота, кислорода и др. В последние годы А. Н. Несмеяновым был осуществлен переход от тетрахлоралканов ко многим природным труднодоступным α-аминокислотам и макроциклическим сложным эфирам. В частности, был достигнут в 1958 г. получивший производственное оформление синтез одного из веществ подобно типа, который по своим свойствам вполне равноценен драгоценному природному мускусу. Однако из этого цикла работ наибольшее значение имеет новый метод синтеза ω-аминоэнантовой кислоты и ее гомологов. Работы в этой области повели к созданию нового вида полиамидного волокна (так называемый «энант»), которое по некоторым свойствам превосходит известное волокно «капрон». Волокно энант является более светоустойчивым, не деструктируется в плаве, имеет большее сопротивление двойному перегибу и обладает прочими качествами в большей степени, нежели капрон и найлон, необходимыми для производства кордной ткани для баллонов скоростной авиации. На основании этих работ Институтом элементоорганических соединений АН СССР в содружестве с ГИАП в настоящее время пущена в ход опытная установка, данные которой лягут в основу крупно промышленного производства этого нового вида синтетического волокна.

Дальнейшее изучение теломеризации привело А. Н. Несмеянова к открытию теломеризации этилена соединениями, содержащими Si — H

связь; подобного рода реакции, приводящие к новым интересным кремнийорганическим соединениям, были осуществлены с трихлорсиланом, метил-, фенилдихлорсиланами и др. Эти реакции имеют существенное значение в создании различных термостойких высокополимеров. В этом же отношении важны его работы в области синтеза алкилортотитанатов, полиалкоксититаноксанов и др. содержащих цепи связей типа Ti — O — —Ti — O — Ti..... Эти и др. соединения строятся на основании идеи А. Н. Несмеянова по подобию строения минералов этих своеобразных неорганических полимеров, имеющих ангидридные связи. Наличие радикалов у многовалентных металлов (элементов), образующих длинные полиангидридные цепи, в том числе и из различных металлов, должно придать этим соединениям свойства смешанных органоминеральных полимеров высокой термостойкости. По этому пути уже получены первые очень интересные результаты. В этой области после произошедшего, по образному выражению А. Н. «прорыва в следующий этаж науки», происходит освоение завоеванного этажа большим числом его учеников и последователей.

Характерной чертой научного творчества А. Н. Несмеянова является глубокое изучение вопросов, познание внутренней сущности превращений веществ, ведущие к открытию новых явлений, нахождению и объяснению новых законов природы. Установление нового является у А. Н. закономерной случайностью — результатом затраты огромного научного и творческого труда. К такого типа наблюдениям может быть отнесена, например, открытая в этой школе чрезвычайно интересная перегруппировка радикалов такого типа, где радикальный центр перемещается от атома углерода к полностью α-галоидированному другому атому, становящемуся новым радикальным центром молекулы (CCl_3— $\dot{C}X$—CH_2 y→ ·$\dot{C}Cl_2$— $CXClCH_2$y). Изучение этой перегруппировки привело к открытию радикальной молекулярной изомеризации. Эта новая радикальная изомеризация естественно легко отличима от формально схожей с ней перегруппировки анионотропного типа.

Естественно, что в настоящем очерке нет возможности осветить даже в самой краткой форме важнейшие работы А. Н. Несмеянова. Многие из них, например, в области фосфор-, фторорганических соединений, работы в области диенового синтеза и многочисленные работы по вопросам сопряжения имеют наряду с теоретическим и большое, иногда трудно переоценимое практическое значение.

Наряду с большой научной работой А. Н. Несмеянов ведет огромную ответственную научно-организационную работу на посту президента АН СССР. В деятельности президента полностью нашли отражение личные качества А. Н. Несмеянова, ярко проявившиеся в его научном творчестве за последние годы. Академия наук концентрирует усилия на тех областях науки, которые являются определяющими для непрерывного подъема уровня материальной культуры общества. Особое внимание А. Н. Несмеяновым уделялось пограничным областям науки. При его руководящем участии были сформулированы в виде ведущих проблем основные направления научной деятельности учреждений АН на ближайшие пять — десять лет; была создана сеть реферативных журналов почти по всем областям науки. Реферативный журнал освободил СССР и страны социалистического лагеря от иностранной зависимости в деле информации и является в настоящее время предметом своеобразного научного экспорта. А. Н. Несмеянов является создателем и директором Института элементоорганических соединений, плодотворно работающим в области теории и обеспечивающим ряд важных отраслей социалистического хозяйства страны.

А. Н. Несмеянов ведет большую общественно-политическую работу. Он является членом КПСС, депутатом Верховного Совета СССР. С 1947 г. он председатель Комитета по Ленинским премиям в области науки и изо-

бретательства, член Всемирного Совета мира. А. Н. Несмеянов замечательный педагог, любимый студентами. Несмотря на огромную научную, общественную и организационную работу он читает систематический курс лекций по химии в Московском университете, привлекая широкую студенческую аудиторию; сюда ходят также учиться и молодые преподаватели. Он находит время растить и молодые научные кадры, причем любой его ученик или аспирант во время бесед с ним, если разговор идет о науке, не чувствует, что А. Н. Несмеянов куда-либо спешит или занят. Свое шестидесятилетие А. Н. Несмеянов встречает полным творческих сил. Пожелаем ему долгих лет здоровья, счастья и новых творческих успехов.

И. Л. Кнунянц и А. В. Топчиев

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Э. М. ИОФФЕ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМАХ С АНОМАЛЬНЫМИ СМЕШАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

СООБЩЕНИЕ 6. СИСТЕМА $NH_4Cl—CoCl_2—H_2O$

Аномальные смешанные кристаллы, выделяющиеся при кристаллизации хлористого аммония из растворов, содержащих в качестве микрокомпонента хлорид кобальта, изучались многими авторами. Наиболее подробно система с кобальтом была изучена Курнаковым, Лужной и Кузнецовым [1] методом изотермического испарения при температурах 25 и 50°. На основании данных изотерм растворимости, кристаллооптических и рентгенографических наблюдений авторы делают заключение, что двойная соль $2NH_4Cl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$, кристаллизующаяся вместе с хлористым аммонием в широком интервале концентраций, является компонентом — гостем в смешанных кристаллах α.

В предыдущих работах нами было обнаружено отсутствие нижней границы образования в системах с марганцем [2] и медью [3], которое с большой степенью вероятности мы объяснили образованием двойных солей $2NH_4Cl \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $2NH_4Cl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$, структура которых по схеме замещения Гринберга и Вальдена легко выводится из структуры хлористого аммония. Распределение по такому же типу мы могли бы ожидать и в системе $NH_4Cl — CoCl_2— H_2O$, если бы в работе Курнакова и его учеников не было указаний на то, что нижним температурным пределом существования двойной соли $2NH_4Cl \cdot CoCl \cdot 2H_2O$ является температура 15°.

Поэтому нам представилось интересным изучить распределение кобальта при температурах выше 15°, когда возможно образование соответствующей двойной соли, и ниже 15°, когда двойная соль не образуется. В работе применялась методика, разработанная Хлопиным и его школой [4], для распределения малых количеств вещества между твердой и жидкой фазами. Кристаллизация велась при 0 и 57° из пересыщенных растворов при быстром перемешивании. Для определения содержания кобальта в твердой фазе кристаллы после опыта отсасывались и отмывались от маточного раствора насыщенным при соответствующих температурах раствором хлористого аммония. Спектральный анализ не обнаружил примеси кобальта в употребляемых реактивах. Нижнюю границу образования смешанных кристаллов мы искали, определяя коэффициенты распределения D при различном содержании микрокомпонента в исходном растворе, молярная концентрация которого при 0° варьировалась от $2,3 \cdot 10^{-1}$ до $4,7 \cdot 10^{-6} M$, а при 57° от $1,2 \cdot 10^{-1}$ до $1,2 \cdot 10^{-4} M$.

Система изучалась двумя методами: колориметрическим и радиохимическим. При колориметрическом методе мы определяли кобальт при помощи роданистого аммония по интенсивности синей окраски, указывающей на образование $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$. При радиохимическом методе мы воспользовались радиоактивным изотопом кобальта — Co^{60} с периодом полураспада 5,3 года. Цифры, полученные этими двумя методами, находятся в хорошем согласии друг с другом. Полученные результаты пред-

ставлены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 1, в опытах при 0°, при уменьшении концентрации кобальта от $2,3 \cdot 10^{-1}$ до $4,7 \cdot 10^{-6}$, коэффициент распределения падает от 0,16 до 0,018. Падение величины коэффициента распределения при уменьшении концентрации микрокомпонента в растворе указывает на существование нижней границы образования в системе с кобальтом при 0°.

Таблица 1

Система $NH_4Cl — CoCl_2 — H_2O$ при 0°

Количество Co на 1 *мл* исходного раствора	Концентрация Co в молях	Количество в кристаллах в %		D	Метод
		NH_4Cl	Co		
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	30	6,0	0,15	Колориметриче-
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	30	5,7	0,14	ский
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	30	5,7	0,14	
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	30	6,4	0,16	Радиохимический
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	30	6,1	0,15	
$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	30	4,3	0,10	Колориметриче-
$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	30	3,5	0,08	ский
$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	30	3,1	0,74	Радиохимический
$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	30	2,4	0,06	Колориметриче-
$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	30	2,4	0,06	ский
$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	30	2,1	0,05	Радиохимический
$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	30	1,7	0,040	
$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	30	2,0	0,048	То же
$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	30	2,0	0,048	»
$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	30	1,7	0,040	»
$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	30	2,0	0,048	»
$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	30	0,9	0,020	»
$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	30	0,9	0,020	»
$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	30	0,9	0,020	»
$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	30	0,8	0,018	»
$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	30	0,8	0,018	»

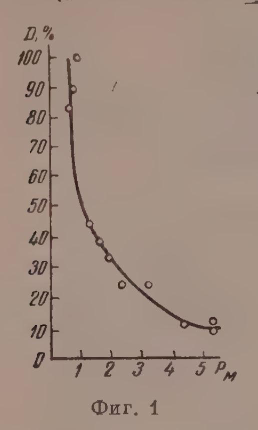
Таблица 2

Система $NH_4Cl — CoCl_2 — H_2O$ при 57°

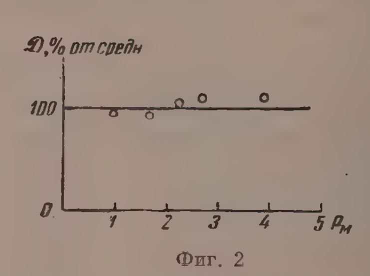
Количество Co на 1 *мл* исходного раствора в *г*	Концентрация Co в молях	Количество в кристаллах, в %		D	Метод
		NH_4Cl	Co		
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	15	5,8	0,34	Радиохими-
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	15	5,7	0,34	ческий
$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	15	5,4	0,33	То же
$1,4 \cdot 10^{-3}$		15	5,4	0,33	»
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	15	6,7	0,40	»
$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	15	6,0	0,38	»
$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	15	7,0	0,42	»
		Среднее		0,36	

Изучение этой системы при 57° показало, что при изменении концентрации кобальта в исходном растворе от $1,2 \cdot 10^{-1}$ до $1,2 \cdot 10^{-4} M$ коэффициент распределения, в пределах ошибок опыта, остается постоянным и в среднем равным 0,36 (табл. 2). Из этого мы можем сделать вывод, что характер распределения для системы с кобальтом зависит от условий опыта, при которых возможно или невозможно образование комплексной соли $[(NH_4)_2 \cdot CoCl_4 \cdot 2H_2O]$, и что в случае ее образования (т. е. при температурах выше 15°) здесь, так же как и в системах с марганцем и медью, при-

ложима схема замещения Гринберга и Вальдена. Если мы отложим на оси абсцисс отрицательные логарифмы молярных концентраций микрокомпонента в растворе ($P_м$), а на оси ординат — коэффициенты распределения, выраженные в процентах от его максимального значения в системе, то кривая для 0° пойдет под углом по отношению к оси абсцисс сверху вниз (фиг. 1), а кривая для 57° выразится прямой линией, параллельной оси абсцисс (фиг. 2). Это значит, что в первом случае мы имеем нижнюю границу образования, а во втором распределение пойдет по типу соосаждения в системах с истинными смешанными кристаллами.



Фиг. 1



Фиг. 2

Результаты изучения системы NH_4Cl — $CoCl_2$— H_2O подтверждают высказанное нами в предыдущей работе предположение для группы хлористого аммония, что причиной образования аномальных смешанных кристаллов является кристаллографическое сходство не исходных веществ, как это имеет место в случае истинных смешанных кристаллов, а структурная аналогия макрокомпонента и комплексных солей, образуемых макро- и микрокомпонентами.

ВЫВОДЫ

1. Изучение распределения в системе NH_4Cl — $CoCl_2$— H_2O при 0° показало, что при уменьшении концентрации кобальта в растворе от $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ до $4{,}7 \cdot 10^{-6}M$ коэффициент распределения падает от 0,16 до 0,018. Это указывает на существование нижней границы образования в этой системе при 0°.

2. Изучение той же системы при 57° показало, что при изменении концентрации кобальта от $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-6}M$ коэффициент распределения остается постоянным и равным в среднем 0,36.

3. В системе с кобальтом распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами, в зависимости от условий кристаллизации, может происходить как по типу, характерному для аномальных смешанных кристаллов, так и по типу истинных смешанных кристаллов.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
25. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Н. П. Лужная и В. Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1937, 577.
2. Б. А. Никитин и Э. М. Иоффе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1942, 383.
3. Э. М. Иоффе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955. 586.
4. V. Chlopin, B. Nikitin, Z. phys. Chem. 145, 137 (1929); Б. А. Никитин, Тр. Радиевого ин-та 1, 76 (1930); В. Г. Хлопин, Тр. Радиевого ин-та 4, 34 (1958).
5. A. L. Greenberg, G. H. Walden, J. Chem. Phys., 8, 645 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КАРПЕЙСКАЯ и А. А. ТОЛСТОПЯТОВА

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 1. РЕНИЙ КАК КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Рений впервые был открыт в 1925 г. В. и И. Ноддаками в Германии и чешским ученым Друце [1]. Несмотря на рассеянность рения и малое содержание его в земной коре, использование его в качестве промотирующих добавок к катализаторам, по-видимому, представило бы интерес, поскольку в настоящее время рений становится все более доступным. В литературе уже есть данные о каталитических свойствах рения. Платоновым с сотрудниками [2—8] была подробно исследована дегидрогенизация спиртов и муравьиной кислоты на рении. Тропш и Касслер [9] сообщают о гидрогенизации этилена и окиси углерода в присутствии рения. Шмидт [10] оценивает рений как гидрирующий катализатор средней силы. Железорениевые катализаторы активны в синтезе аммиака [11].

На основании принципа структурного соответствия мультиплетной теории [12] следует ожидать, что рений будет вызывать дегидрирование гидроароматических углеводородов по секстетному механизму, так как рений обладает гексагональной решеткой с параметрами: $a = 2{,}741$; $c = 4{,}448$ Å. Платонов [13] кратко сообщает, что на рении идет дегидрирование циклогексана, но условия процесса и способ приготовления катализатора им не описаны. С целью проверки этих данных и исследования способности рения к дегидрогенизации углеводородов был получен ряд катализаторов, как в виде дисперсного порошка, так и на носителях, и исследована их каталитическая активность в отношении дегидрогенизации циклогексана. Кроме того, показана возможность дегидрогенизации на рении кумола и дегидроциклизации н. гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы. Катализатор 1. Металлический рений растворялся в 10%-ной азотной кислоте, нейтрализовался аммиаком, затем упаривался досуха, и полученная смесь NH_4NO_3 и NH_4ReO_4 обрабатывалась в каталитической трубке водородом («азотнокислый» метод Платонова [4]). Полученный таким образом мелкодисперсный рений оседает на стенках трубки, не образуя сплошного слоя.

Катализатор 2. Смесь солей NH_4ReO_4 и NH_4NO_3, полученная из 2 *г* Re аналогично катализатору 1, смешивалась с 10,5 *г* мелко измельченного кварца и восстанавливалась в токе водорода.

Катализатор 3. Получался восстановлением перрената аммония гидразингидратом до двуокиси рения, которая затем восстанавливалась в токе водорода до металлического рения.

Катализатор 4. 1,66 *г* металлического рения растворялись в небольшом количестве 10%-ной HNO_3, раствор нейтрализовался аммиаком, к упаренному раствору добавляли 5 *г* окиси алюминия, полученной осаждением аммиаком из азотнокислого алюминия, высушенной при 120° и прокаленной в токе воздуха при 510°. Полученная смесь досуха упаривалась на водяной бане при перемешивании. Катализатор далее восста-

навливался в токе водорода при постепенном повышении температуры до 400°. Эта температура выдерживалась в течение 4 час., затем ее повышали до 500° и 2 часа выдерживали. Содержание рения в катализаторе 25%.

Катализатор 5. Получался аналогично катализатору 4; содержание рения в катализаторе 60,8%.

Катализатор 6. Получался пропиткой раствором рениевой кислоты асбеста с последующим восстановлением в токе H_2. Содержание рения 26,6%.

Катализатор 7. Силикагель пропитывался раствором NH_4ReO_4; после высушивания на водяной бане восстанавливался в токе H_2. Содержание рения 15,3%.

Катализатор 8. 0,675 *г* рения растворяли в 30%-ной перекиси водорода, содержащей аммиак; полученным раствором пропитывали 1,811 *г* березового активированного угля (зольность 1,02%; активность по эфиру 32%), сушили при 105° и затем восстанавливали водородом, постепенно поднимая температуру до 400° и выдерживая ее в течение часа. Восстановление заканчивалось при 700°. Содержание рения в катализаторе 26,8%.

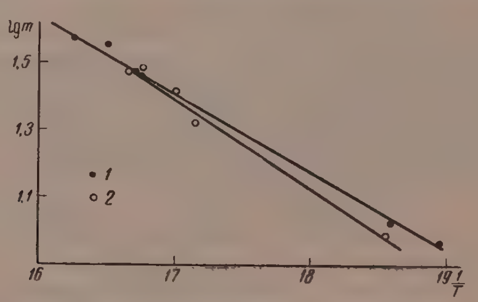
Катализатор 9. Тот же активированный уголь пропитывался раствором перрената аммония, высушивался на водяной бане и восстанавливался водородом при 400°. Содержание рения 29,6%.

Катализатор 10. Получали аналогично катализатору 9, применяя косточковый активированный уголь (КАУ). Содержание рения 29%.

Перренат аммония получали окислением металлического рения кислородом при температуре 450—500°. Полученную семиокись рения растворяли в воде и раствор насыщали аммиаком [14]. Выпавшую соль дважды перекристаллизовывали из воды. Следует отметить, что нанесение рения на уголь нельзя осуществлять «азотнокислым методом», так как NH_4NO_3 разлагается в присутствии активированного угля со взрывом.

Исходные вещества. Изопропиловый спирт — т. кип. 81—81,5°; n_D^{20} 1,3780; d_4^{20} 0,7863; циклогексан — т. кип. 80,8—81°; n_D^{20} 1,4262; d_4^{20} 0,7775; н. гептан — т. кип. 98—98,5°; n_D^{20} 1,3876; d_4^{20} 0,6838; кумол — т. кип. 152°; n_D^{20} 1,4914; d_4^{20} 0,8618.

Изучение полученных образцов катализаторов проводилось на установке проточного типа. В каталитическую трубку загружались каждый раз 10 *мл* катализатора слоем длиной в 4,5 *см*. Катализаторы между опытами продувались водородом. О скорости реакции судили по скорости выделения газа (m), объем которого приводился к НТД. Газ анализировался на аппарате ВТИ.



Фиг. 1. Дегидрогенизация изопропилового спирта:
1 — катализатор 1; 2 — катализатор 2

Дегидрогенизация изопропилового спирта была проведена на катализаторах 1 и 2. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2. При разложении изопропилового спирта на катализаторе 1 газообразные продукты реакции помимо водорода содержали некоторое количество непредельных

Таблица 1

Дегидрирование изопропилового спирта
(катализатор 1; вес катализатора 2 *г*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*; $A_1 = 44,15$ *мл/мин*; $\varepsilon_{H_2} = 10,4$ *ккал/моль*)

Температура в °С	*m* в *мл/мин*	m_{H_2} в *мл/мин*	Газовый анализ в%			Температура в °С	*m* в *мл/мин*	m_{H_2} в *мл/мин*	Газовый анализ в%		
			H_2	непредельные углеводороды	Со				H_2	непредельные углеводороды	СО
255	9,66	9,49	97,5	2,1	0,4	326	30,40	29,30	95,1	4,4	0,4
265	10,34	10,07	97,3	2,6	0,1	334	36,64	35,32	95,7	3,8	0,5
324	30,34	29,24	—	—	—	340	36,70	35,38	96,0	9,6	0,5

углеводородов и окиси углерода. Катализатор 2, практически не уступая катализатору 1 в активности, ведет процесс без осложняющих побочных реакций: газообразные продукты реакции представляют чистый водород. Кажущиеся энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса, составляют 10,4 *ккал/моль* для катализатора 1 и 12,0 *ккал/моль* — для катализатора 2. Эти данные хорошо совпадают с данными Платонова [3] (фиг. 1).

Таблица 2

Дегидрирование изопропилового спирта
(катализатор 2; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; вес катализатора 10,4 *г*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*; $A_1 = 4,41$ *мл/мин·мл* кат.: $\varepsilon_{H_2} = 12,0$ *ккал/моль*; $k_0 = 7,08 \cdot 10^4$)

Температура в °С	m_{H_2} в *мл/мин·мл.* кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	*m*, рассчитанное по ε и k_0
266	0,98	4,85	2,48	0,98
310	2,09	4,83	2,48	2,19
315	2,58	4,88	2,46	2,40
324	3,02	4,88	2,46	2,82
328	2,90	4,83	2,48	3,02

Среднее $\lg k_0 = 4,85$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,48$

Дегидрогенизация циклогексана. Катализаторы 1, 2, 3, 6, 7 не проводят дегидрогенизации ни циклогексана, ни циклогексена. Нанесение рения на окись алюминия (катализаторы 4 и 5) приводит к дегидрирогенизации циклогексана с небольшой степенью превращения, которая составляет 3—7% в интервале температур 440—510°. Результаты опытов приведены в табл. 3 и 4, где *v* —скорость выделения газа в миллилитрах в минуту. Как видно из табл. 3 и 4, довольно значительная часть прореагировавшего циклогексана дегидрируется только до циклогексена, что, по-видимому, может быть объяснено дублетным механизмом процесса дегидрирования на данных катализаторах.

Непредельные углеводороды в катализате определялись методом бромирования. Для приблизительной оценки энергии активации дегидрогенизации циклогексана в бензол на катализаторе 5 были рассчитаны ве-

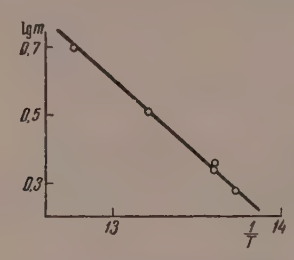
Таблица 3

Дегидрирование циклогексана
(катализатор 4; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; вес катализатора 8,2 *г*; скорость подачи 0,173 *мл/мин*)

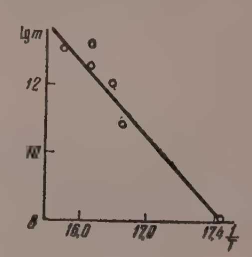
Температура в °С	*v*	$m_{бзл}$ в *мл/мин*	Газовый анализ в %		Степень превращения циклогексана в %	Выход на разл.	
			H_2	предельные углеводороды		бензола в %	циклогексена в %
439	2,36	2,00	87,2	12,8	2,8	65,0	35,0
457	3,50	3,14	84,4	15,6	3,8	54,3	45,7
484	6,44	5,77	81,7	18,3	7,0	74,0	26,0

личины $m_{бзл}$, количества миллилитров водорода, соответствующие получаемым за 1 мин. количествам бензола. Энергия активации $\varepsilon_{H_2} = 20,0$ *кал/моль* (фиг. 2).

Активные катализаторы дегидрогенизации циклогексана удалось получить нанесением рения на активированный уголь (катализаторы 8, 9, 10). Изучение дегидрогенизации циклогексана на катализаторе 8 проводилось в интервале температур 280—380°. Результаты опытов представлены в табл. 5. На фиг. 3 изображена зависимость логарифма количества



Фиг. 2. Дегидрогенизация циклогексана, катализатор 5



Фиг. 3. Дегидрогенизация циклогексана, катализатор 8

выделившегося газа от обратной температуры. Кажущаяся энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 25,2 *ккал/моль*. Как видно из фиг. 3, экспериментальные точки дают значительный разброс. Это вызвано тем, что на катализаторе очень трудно держать постоянную активность, причем максимальную активность катализатор проявляет в первые минуты работы. Так, выход бензола при температуре 360—380° за первые 5—7 мин. действия катализатора составляет 90—95%. Затем активность резко падает и устанавливается постоянной на некотором среднем уровне. Очень важны условия регенерации. Между опытами катализатор продувался водородом при температуре опыта в течение 30—40 мин. Через каждые 3—4 опыта необходимо поднимать температуру регенерации до 500° и продолжать регенерирование в течение 1—1½ час.

В противоположность катализаторам на Al_2O_3 катализаторы на угле дают сравнительно мало непредельных углеводородов в катализате. В табл. 6 и 7 представлены результаты исследования дегидрогенизации циклогексана на катализаторах 9 и 10. Сопоставление этих данных показывает, что катализатор на угле КАУ проявляет более высокую активность,

Таблица 4

Дегидрирование циклогексана

(катализатор 5; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; вес катализатора 11,5; скорость подачи 0,173 *мл/мин*; $A_1 = 10,78$ *мл/мин·мл* кат; $\varepsilon_{H_2} = 20,0$ *ккал/моль*; $k_0 = 1,95 \cdot 10^5$)

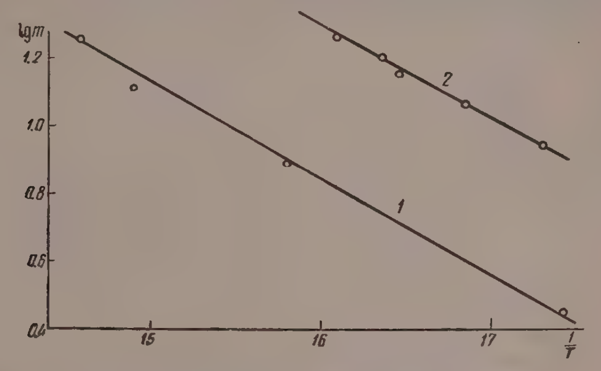
Температура в °С	v	$m_{бзл}$ мл/мин·мл кат.	Газовый анализ в %		Степень превращения в %	Выход в % на разложенный		$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	m расч.
			H_2	предельные углеводороды		C_6H_6	C_6H_{10}			
456	2,41	0,190	90,2	9,8	3,2	51,6	48,4	5,28	3,79	0,193
463	2,80	0,216	87,5	12,5	3,75	54,6	45,4	5,28	3,79	0,221
463	2,90	0,226	—	—	3,80	—	—	5,30	3,78	0,221
484	4,13	0,325	—	—	5,5	55,4	44,6	5,29	3,78	0,323
510	5,93	0,501	86,5	13,4	7,2	64,3	35,7	5,29	3,78	0,502

Среднее $\lg k_0 = 5,29$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3,784$

хотя энергии активации, как видно из фиг. 4, близки и составляют 12,8 *ккал/моль* для катализатора 9 и 12,6 *ккал/моль* для катализатора 10.

Специально поставленные опыты с углем, применявшимся в качестве носителя, показали, что уголь, обработанный водородом в условиях восстановления катализатора до температуры 500°, не вызывает заметной дегидрогенизации циклогексана.

В настоящем исследовании очень ярко проявилось значение носителя. Оказалось, что уголь в противоположность другим носителям (асбест, си-



Фиг. 4. Дегидрогенизация циклогексана:
1 — катализатор 9; *2* — катализатор 10

ликагель, кварц, окись алюминия) сообщает рению активность в отношении дегидрирования углеводородов. Можно сделать следующую попытку объяснения влияния носителя на каталитическую активность рения относительно дегидрогенизации циклогексана. Для данной реакции необходима октаэдрическая грань решетки рения. Такая грань из соображений эпитаксии может расположиться на плоскости спайности графита (угля) так, как это показано на фиг. 5 и как это было рассмотрено ранее для Pt на угле [16]. Рассмотрим три металла (Me) с решеткой A1 и A3, являющихся катализаторами дегидрогенизации: Pt как катализатор этой реакции, обладающий наибольшим атомным радиусом ($r = 1,387$ Å), Re — с промежуточным значением радиуса (1,37 Å) и Ni — с наименьшим радиусом (1,246 Å). Для расположения, показанного на фиг. 5, отношения соответствующих межатомных расстояний (Me — Me)/(C — C) равны для Pt 2,77/1,45 = 1,95, для Re 2,741/1,45 = 1,89 и для Ni

Таблица 5

Дегидрирование циклогексана

(катализатор 8; вес катализатора 2,7 *г*; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; скорость подачи 0,173 *мл/мин*; $A_1 = 10,78$ *мл/мин·мл*·кат; $\varepsilon_{H_2} = 25,2$ *ккал/моль*; $k_0 = 2,63 \cdot 10^9$

Температура в °C	m в мл/мин·мл кат.	Газовый анализ в %: H_2	Газовый анализ в %: предельные углеводороды	Анализ катализата в %: C_6H_6	Анализ катализата в %: C_6H_{10}	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	m рассч.
300	0,635	95	5	6,0	0,67	9,42	2,67	0,63
320	1,22	—	—	10,5	1,20	9,38	2,68	1,32
324	1,64	96,2	3,8	14,5	1,10	9,45	2,66	1,52
327	2,11	—	—	21,0	0,55	9,41	2,68	1,70
327	1,81	94,5	5,5	15,5	0,55	9,44	2,66	1,70
333	2,01	98,0	2,0	17,5	0,46	9,41	2,68	2,06

Среднее $\lg k_0 = 9,42$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,67$

Таблица 6

Дегидрогенизация циклогексана
(катализатор 9; вес катализатора 3,1 *г*; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*; $A_1 = 9{,}33$ *мл/мин·мл* кат.; $\varepsilon_{H_2} = 12{,}8$ *ккал/моль*; $k_0 = 2{,}11 \cdot 10^4$)

Температура в °С	*m* в *мл/мин·мл* кат.	Газовый анализ в %		$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	*m* рассч.
		H_2	предельные углеводороды			
301	0,282	95	5,0	4,34	2,95	0,273
360	0,781	93,2	6,8	4,32	2,96	0,794
398	1,31	94,0	6,0	4,29	2,99	1,41
413	1,84	90,5	9,5	4,35	2,94	1,75

Среднее $\lg k_0 = 4{,}325$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} = 2{,}96 \cdot 10^3$

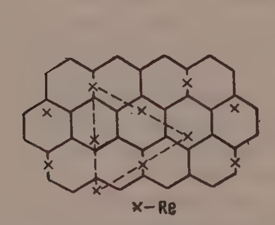
Таблица 7

Дегидрирование циклогексана
(катализатор 10; вес катализатора 5,2 *г*; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*; $A_1 = 93{,}3$ *мл/мин*; 9,33 *мл/мин·мл* кат.; $\varepsilon_{H_2} = 12{,}6$ *ккал/моль*; $k_0 = 5{,}17 \cdot 10^4$)

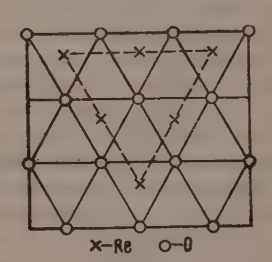
Температура в °С	*m* в *мл/мин·мл* кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{рассч.}}$
305	0,88	4,72	2,67	0,88
321	1,18	4,71	2,68	1,18
335	1,46	4,70	2,68	1,51
338	1,65	4,73	2,67	1,59
349	1,88	4,71	2,68	1,91

Среднее $\lg k_0 = 4{,}71$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} = 2{,}68 \cdot 10^3$

2,49/1,45 = 1,72. Отступления от целочисленного значения 2 меньше всего у Pt — 2,5%, затем у Re — 5,8% и достигают большой величины у Ni — 16,3%; во всех случаях отклонения имеют отрицательный знак. Там, где соответствие является наиболее полным, катализатор оказывается наиболее активным, Pt на угле (катализатор Зелинского). По-видимому, не случайно, что никто не пользуется никелем, отложенным на угле,— здесь фактически нет соответствия. Рений на угле, с рассматриваемой точки зрения, приближается к платине на угле и при условии соблюдения энергетического соответствия должен быть активным как катализатор дегидрогенизации циклогексана.



Фиг. 5. Рений на угле



Фиг. 6. Рений на γ-окиси алюминия

Для рения на γ-окиси алюминия можно дать модель, показанную на фиг. 6 и аналогичную данной для никеля на окиси алюминия (сравни [15]). Атомы рения расположены в углублениях между атомами кислорода. Отношения межатомных расстояний (Me — Me)/(O — O) в этом случае будут: для Pt 2,77/2,64 = 1,05, для Re 4,736/2,64 = 1,035 и для Ni 2,48/2,64 = 0,94. Отступления от целочисленного значения 1 равны соответственно для Pt + 5%, для Re + 3,5% и для Ni — 6,4%. По-видимому, благоприятны именно отрицательные отступления (как на угле), потому что тогда решетка катализатора несколько растягивается, тогда как при положительных отступлениях она сжимается. Поэтому никель на окиси алюминия — катализатор Зелинского — Комаревского — наиболее активен из рассмотренных выше катализаторов

на окиси алюминия. Для рения соответствие расстояний довольно хорошее, но отступление положительное, т. е. решетка рения должна сжаться, и катализатор хотя и обладает активностью, но эта активность невелика. Что касается платины на окиси алюминия, то возможно, что ее активность обязана чистой платине, т. е. более крупным кристаллам платины, где влияние носителя мало сказывается. Намечено дальнейшее исследование роли носителя.

Дегидроциклизация н. гептана проводилась на катализаторе 9 при температуре 468° и скорости подачи 0,173 *мл/мин*. Газ выделялся со скоростью 18,2 *мл/мин* и имел следующий состав: H_2 89,5%, предельные углеводороды 9,4%, непредельные углеводороды 1,1%. В катализате путем сульфирования определялось содержание непредельных и ароматических углеводородов (23,5%), а путем бромирования — количество непредельных (9,4%). По разности определялось количество ароматических углеводородов (14,1%). Количество выделившегося газа соответствует полученным количествам гептана и толуола.

Таблица 8

Дегидрогенизация кумола
(катализатор 9; объем катализатора 10 *мл*; длина слоя 4,5 *см*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*; $A_1 = 27{,}8$ *мл/мин*)

Температура в °C	*m* в *мл/мин*	Состав газа в %		Выход α-метилстирола в %	
		H_2	предельные углеводороды	по содержанию непред. в кат.	по газу
441	4,32	90,4	9,6	7,95	15,5
461	5,09	93,6	6,4	10,6	18,4
516	6,84	—	—	16,3	24,2

Дегидрогенизация кумола проводилась на катализаторе 9 в интервале температур 440—516° и скорости подачи кумола 0,173 *мл/мин*. Результаты опытов представлены в табл. 8. Как видно из табл. 8, количество водорода превышает значение, соответствующее содержанию непредельных в катализате, что, по-видимому, вызвано полимеризацией α-метилстирола.

ВЫВОДЫ

1. Рений, нанесенный на уголь, является активным катализатором дегидрогенизации циклогексана. Найдено, что природа носителя значительно влияет на активность рениевого катализатора.

2. На рении, нанесенном на уголь, н.гептан претерпевает дегидроциклизацию, а кумол — дегидрогенизацию в α-метилстирол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Друце, Рений, ИЛ, М., 1951.
2. С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов, Ж. общ. химии 5, 1059 (1935).
3. М. С. Платонов, С. Б. Анисимов и В. М. Крашенинникова, Ж. общ. химии 6, 855 (1936).
4. М. С. Платонов и В. И. Томилов, Ж. общ. химии 7, 776, 778 (1937).
5. Е. В. Тур, С. Б. Анисимов и М. С. Платонов, Ж. общ. химии 7, 2895 (1937).
6. М. С. Платонов и С. Б. Анисимов, Ж. общ. химии 7, 1360 (1937).
7. М. С. Платонов, В. И. Томилов и Е. В. Тур, Ж. общ. химии 7, 1803 (1937).
8. М. С. Платонов, Ж. общ. химии 9, 590 (1941).
9. H. Tropsch, R. Kassler, Ber. **63**, 2149 (1930).
10. O. Schmidt, Z. phys. Chem. **165**, 212, 224 (1933).
11. C. Zenghelis, K. Stathis, Österr. Chem.-Z. 40, 80 (1937).
12. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, вып. 175, 97 (1956).
13. М. С. Платонов, Тезисы докладов на конференции по гетерогенному катализу, М., 1940, стр. 35.
14. C. A. Hampel, Rare metals Handbook, N. Y., 1954, стр. 347.
15. А. А. Баландин, Докл. АН СССР **93**, 475 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959. № 8

О. К. БОГДАНОВА, А. А. БАЛАНДИН и А. П. ЩЕГЛОВА

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

Ранее нами была описана кинетика каталитической дегидрогенизации ряда спиртов различного строения [1—3]. Было показано, что строение молекул спиртов закономерно влияет на константу скорости реакции дегидрогенизации, на энергию активации и на изменения теплосодержания, энтропии и свободной энергии адсорбционного вытеснения на окисном катализаторе.

В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации бензилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились по проточному методу в приборе, описанном ранее [1], на том же образце окисного катализатора, активность которого оставалась постоянной, и на прежнем уровне, о чем можно было судить по воспроизводимости результатов опытов с изопропиловым спиртом, служившим в качестве эталона. Были проведены опыты с бензиловым спиртом и со смесями бензилового спирта с продуктом реакции — бензальдегидом. Содержание бензальдегида в катализате определялось по методу Шуберта и Динкельшпиля [4] по реакции с сернокислым гидроксиламином. Контактный газ анализировался по-предыдущему. Для работы были взяты бензиловый спирт с т. кип. 204—205°; d_4^{20} 1,0460; n_D^{20} 1,5390 и бензальдегид с т. кип. 178—179°; d_4^{20} 1,0503; n_D^{20} 1,5457. Скорость реакции определялась по объему выделившегося водорода. Между количествами выделившегося водорода и образовавшегося альдегида наблюдалось хорошее совпадение.

Дегидрогенизация бензилового спирта. Опыты с бензиловым спиртом проводились в широком интервале температур (290—405°) и при различных скоростях пропускания спирта. Были проведены четыре серии опытов со скоростью пропускания спирта 1,02; 1,23; 1,33 и 1,8 *мл* в 5 мин., что соответствует объемной скорости подачи спирта от 1100 до 2000 час$^{-1}$. Степень превращения спирта за проход в указанных условиях составляет от 8,2 до 61 % от теорет. Контактный газ практически состоит из чистого водорода с небольшим количеством углекислоты — от 0,2 до 1,8% при высокой степени превращения спирта (61 %). Результаты опытов приведены в табл. 1. В последнем столбце табл. 1 показано содержание бензальдегида в катализате, определенное титрованием. Полученные данные показывают, что между степенью дегидрогенизации, рассчитанной по выделившемуся водороду, и количеством альдегида в катализате наблюдается удовлетворительное совпадение (столбцы 4 и 8 в табл. 1), реакция дегидрогенизации бензилового спирта не сопровождается заметным образованием побочных продуктов разложения. На фиг. 1 изо-

Таблица 1

Дегидрогенизация бензилового спирта

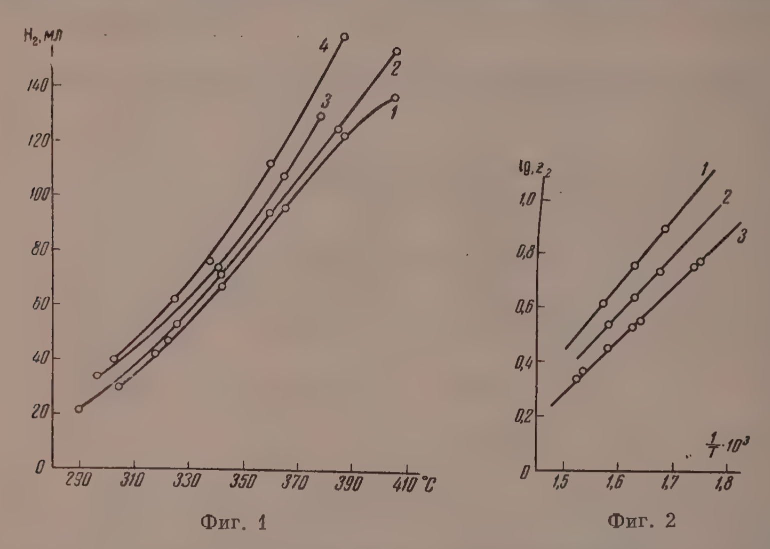
Номер опыта	Температура в °C	Количество H_2 (НТД), выделившееся в 5 мин. в *мл*	Степень дегидрогенизации по H_2 в %	Анализ газа в объемн. %			Количество альдегида в катализате в %
				CO_2	непредельные углеводороды	H_2	
$v = 1{,}02$ *мл* в 5 мин. Теоретическое количество H_2 из 1, 02 *мл* спирта = 221 *мл*							
122	304	29,8	13,4	0,4	Нет	99,6	13,5
121	318	42,0	19,5	0,4	»	99,6	20,1
120	342	67,0	30,3	0,4	»	99,4	30,1
119	365	95,0	43,0	0,4	»	99,4	—
123	387	122,0	55,2	0,8	0,2	99,0	54,5
124	405	135,7	61,0	1,8	0,2	98,0	—
$v = 1{,}23$ *мл* в 5 мин. Теоретическое количество H_2 из 1,23 *мл* спирта = 266,7 *мл*							
126	290	22,0	8,2	Нет	Нет	99,9	8,3
127	326	53,0	19,8	0,4	»	99,6	—
128	342	71,0	26,6	0,6	»	99,4	26,2
129	360	94,0	35,2	0,6	»	99,4	—
130	385	124,0	46,5	0,8	»	99,2	—
131	406	153,1	57,4	1,6	»	98,4	—
$v = 1{,}33$ *мл* в 5 мин. Теоретическое количество H_2 из 1,33 *мл* спирта = 288,3 *мл*							
132	297	34,0	11,8	0,4	Нет	99,6	—
133	341	73,0	25,3	0,4	»	99,6	24,8
134	365	107,0	37,4	0,4	»	99,6	36,2
135	378	129,0	44,7	0,6	»	99,6	—
$v = 1{,}8$ *мл* в 5 мин. Теоретическое количество H_2 из 1,8 *мл* спирта = 390,4 *мл*							
188	303	40,0	10,2	0,6	Нет	99,4	—
191	325	62,0	15,9	0,4	»	99,4	16,2
189	338	76,0	19,5	0,4	»	99,8	19,6
190	360	112,0	28,7	0,4	»	99,6	29,1
192	385	158,0	40,6	0,6	»	99,4	—

бражена скорость выделения водорода при различных скоростях подачи спирта в зависимости от температуры.

Дегидрогенизация бинарных смесей бензиловый спирт — бензальдегид. Для нахождения относительных адсорбционных коэффициентов бензальдегида были измерены скорости дегидрогенизации смесей бензилового спирта с бензальдегидом. Опыты проводились со смесями, содержащими 75 и 60 мол.% спирта, в том же интервале температур (300—360°), что и кинетические опыты с бензиловым спиртом, и при тех же скоростях пропускания смесей. Результаты опытов представлены в табл. 2. и расположены по скоростям подачи смесей в порядке их возрастания. Добавление к бензиловому спирту бензальдегида уменьшает скорость реакции. В табл. 2 показан состав смесей, скорость выделения водорода при пропускании чистого спирта (m_0) и при пропускании смесей (m) и величины относительных адсорбционных коэффициентов бензальдегида z_2, рассчитанные из полученных данных таким же путем, как и ранее [1, 2]. Как видно из табл. 2, при одной и той же скорости пропускания смесей v с повышением температуры величина относительного адсорбционного коэффициента бензальдегида уменьшается. Варьирование соотношений спирта и альдегида в смеси не отражается на величине адсорбционных коэффициентов бензальдегида, которые остаются без изменения. С увеличением скорости пропускания смесей в том же интервале температур наблюдается дальнейшее уменьшение величины z_2 и при скоростях подачи смесей 1500

и 2000 час$^{-1}$ значения z_2 становятся постоянными. Так, было найдено, что относительный адсорбционный коэффициент бензальдегида при одной и той же температуре 342° и различных скоростях подачи смеси равняется 5,8 при скорости 1100 час$^{-1}$, z_2 = 4,4 при скорости 1260 час$^{-1}$, 3,4 при 1500 час$^{-1}$ и 3,4 при 2000 час$^{-1}$.

Стремление z_2 к постоянному значению с изменением скорости пропускания можно объяснить тем, что добавленный к смеси бензальдегид



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Скорость образования водорода (*мл* в 5 мин.) в зависимости от температуры при различных скоростях подачи спирта:
1 — 1000 час$^{-1}$; 2 — 1360 час$^{-1}$; 3 — 1500 час$^{-1}$; 4 — 2000 час$^{-1}$

Фиг. 2. Зависимость lg z_2 от обратной абсолютной температуры при различных объемных скоростях:
1 — 1000 час$^{-1}$; 2 — 1260 час$^{-1}$; 3 — 1500÷2000 час$^{-1}$

частично полимеризуется, закрывая активные центры, на которых происходит дегидрогенизация. С уменьшением времени контакта при пропускании смесей мы освобождаемся от этой побочной реакции, почему и получаем истинные значения z_2. Таким образом полученные данные показывают, что при определении относительных адсорбционных коэффициентов легко полимеризующихся веществ недостаточно проводить измерения при одной скорости пропускания и что необходимо проводить измерения при различных все уменьшающихся временах контакта, пока не получатся постоянные значения z_2.

При нанесении на график lg z_2 как функции обратной абсолютной температуры точки ложатся на прямую фиг. 2. Пользуясь найденными значениями относительных адсорбционных коэффициентов бензальдегида на активной поверхности катализатора и применяя к этим данным формулу

$$\Delta F = -RT \ln z_2, \quad (1)$$

находим свободную энергию адсорбционного вытеснения спирта альдегидом с активной поверхности катализатора (табл. 3). При помощи формул, приведенных в предыдущей работе [1], были найдены изменения теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении (табл. 3).

Константы скорости реакции дегидрогенизации были вычислены из экспериментально найденных скоростей дегидрогенизации бензилового

Таблица 2

Расчет относительных адсорбционных коэффициентов z_2 по формуле $z_2 = \dfrac{\dfrac{m_0}{m} - 1}{\dfrac{100}{p} - 1}$ при дегидрогенизации бинарных смесей бензиловый спирт—бензальдегид

Состав смеси в мол. %		Температура в °C	m_0 ($p = 100$)	m	z_2	Среднее z_2
бензиловый спирт	бензальдегид					
		$v = 1100$ *мл·л·час*				
75	25	322	47,0	12,8	8,1	
75	25	342	67,0	22,7	5,9	
75	25	365	95,0	38,9	4,36	
60	40	322	47,0	7,3	8,0	8,0
60	40	342	67,0	14,1	5,7	5,8
60	40	365	95,0	26,0	4,0	4,2
		$v = 1260$ *мл·л·час*				
75	25	326	53,0	18,7	5,5	
75	25	342	71,0	29,0	4,4	
60	40	326	53,0	11,4	5,5	5,5
60	40	342	71,0	17,9	4,5	4,4
60	40	360	94,0	28,4	3,5	3,5
		$v = 1500$ *мл·л·час*				
75	25	300	37,0	12,4	6,0	6,0
75	25	342	73,0	34,4	3,4	3,4
75	25	378	129,0	73,3	2,3	2,3
60	40	300	37,0	7,4	6,0	
60	40	342	73,0	22,5	3,37	
		$v = 2000$ *мл·л·час*				
75	25	303	40,0	13,8	5,7	5,7
75	25	338	76,0	34,7	3,6	3,6
75	25	360	112,0	58,3	2,8	2,8

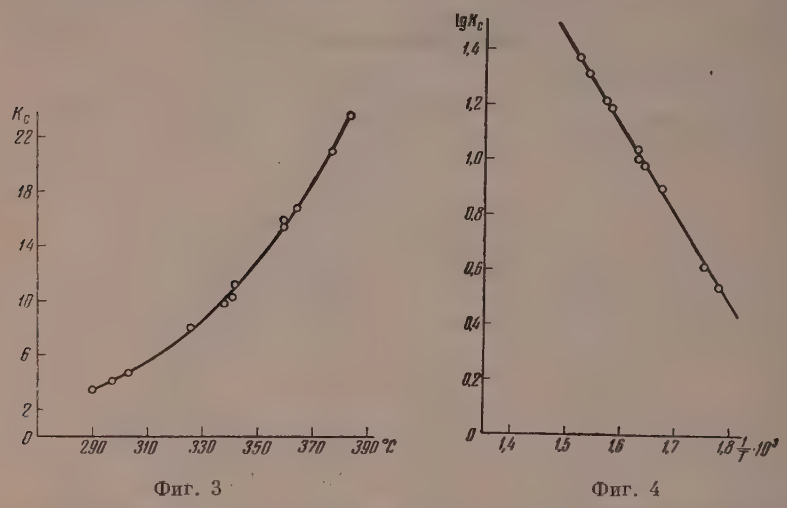
Таблица 3

Кинетические и термодинамические данные реакции дегидрогенизации бензилового спирта при 345°

Скорость подачи спирта в *мл* в 5 мин.	1,23	1,33	1,8
Относительный адсорбционный коэффициент, z_2, бензальдегида при 345°C	4,2	3,0	3,2
Свободная энергия адсорбционного вытеснения при 345°C ΔF в *кал/моль*	—1760	—1427	—1427
Изменение теплосодержания при адсорбционном вытеснении — ΔH в *кал/моль*		9,3	
Изменение энтропии при адсорбционном вытеснении ΔS в *кал/град/моль*		17,3	
Константа скорости (k_c) при 345° в *мл. мин·мл.*		2,15	
Энергия активации кажущаяся Q в *кал/моль*		13,2	
Энергия активации истинная ε в *кал/моль*		14,6	
Логарифм константы действия $\lg k_0$		6,24	
Отношение $\varepsilon/\lg k_0$		$2{,}34 \cdot 10^{-3}$	

спирта по уравнению [5], приведенному ранее [2]. Численные значения констант скорости реакции для всех (кроме первой) скоростей пропускания помещены в табл. 4. На графике фиг. 3, по оси абсцисс отложена тем-

пература, а по оси ординат — константы скорости. При нанесении на график логарифма константы скорости как функции обратной абсолютной температуры точки укладываются на прямую, т. е. выполняется уравнение Аррениуса (фиг. 4). Эти данные приводят к энергии активации $\varepsilon =$



Фиг. 3 Фиг. 4

Фиг. 3. Изменение константы скорости реакции дегидрогенизации бензилового спирта в зависимости от температуры

Фиг. 4. Зависимость $\lg k_c$ от обратной абсолютной температуры

$= 14{,}6$ *ккал/моль*. Кажущаяся энергия активации, равная 13,2 *ккал/моль*, меньше истинной, что наблюдалось и для других спиртов [1, 2]. Отношение $\varepsilon/\lg k_0 = 2{,}34 \cdot 10^3$.

Сравнивая константы скорости реакции дегидрогенизации двух спиртов — бензилового и β-фенилэтилового [2], можно сделать заключение,

Таблица 4

Константа скорости реакции дегидрогенизации бензилового спирта

Температура в °С	k_c в *мл* 5 *мин.* в *мл*·кат.	k_c в *мл/мин*·*мл* кат.	Скорость подачи спирта в 5 *мин.* в *мл*	Температура °С	k_c в *мл* 5 мин. в *мл* кат.	k_c в *мл/мин*·*мл* кат.	Скорость подачи спирта в 5 мин. в *мл*
290	3,49	0,7	1,23	365	16,57	3,31	1,33
326	8,0	1,57	1,23	378	20,76	4,13	1,33
342	11,1	2,23	1,23	303	4,84	0,97	1,8
360	15,6	3,11	1,23	338	9,63	1,93	1,8
297	4,14	0,85	1,33	360	15,28	3,06	1,8
341	10,09	2,00	1,33	385	23,3	4,66	1,8

что константа скорости дегидрогенизации бензилового спирта, у которого фенильная группа находится при том же углеродном атоме, что и гидроксильная, в одинаковых условиях почти в 2,8 раза больше, чем β-фенилэтилового спирта, у которого фенильная группа находится у атома углерода, соседнего с атомом углерода, связанного с гидроксильной группой. Энергия активации бензилового спирта меньше (14,6 *ккал/моль*), чем у β-фенилэтилового спирта (18,0 *ккал/моль*). В таком же направлении изменяются и адсорбционные характеристики обоих спиртов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась кинетика дегидрогенизации бензилового спирта на окисном катализаторе. Определена константа скорости реакции и рассчитана энергия активации.

2. Разработан метод определения относительных адсорбционных коэффициентов легко полимеризующихся веществ.

3. Найдено, что относительный адсорбционный коэффициент бензальдегида является функцией температуры и с повышением температуры уменьшается.

4. Определены изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии адсорбционного вытеснения спирта альдегидом с активной поверхности катализатора.

5. Показано, что при повышенных температурах дегидрогенизация бензилового спирта протекает с высокими выходами бензальдегида; это может представить практический интерес как метод получения бензальдегида.

Институт органической химии
имени Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Богданова, А. А. Баландина и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 788.
2. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 795.
3. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 909.
4. M. Schubert, J. G. Dinkelspiel. Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 34, 155 (1942).
5. А. А Баландин, Ж. общ. химии 12, 153 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

А. А. БАБАЕВА, З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА

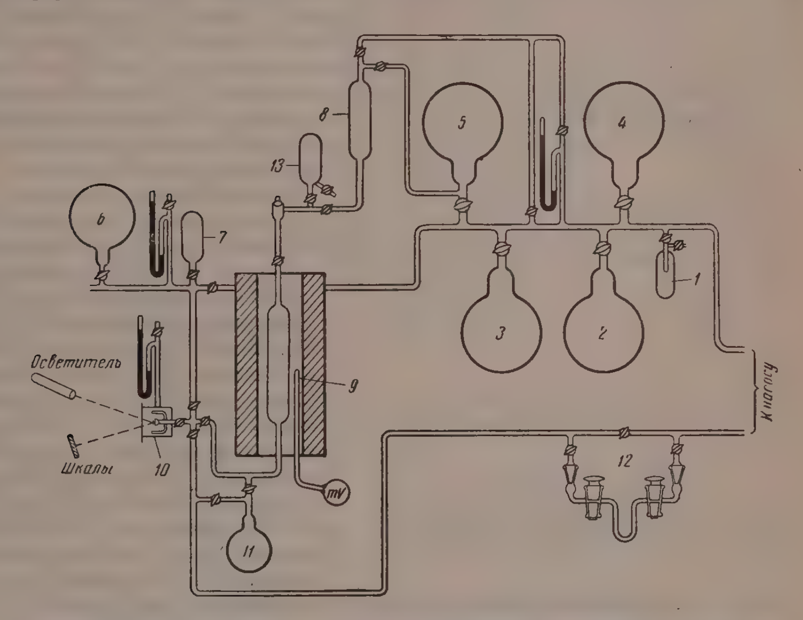
Среди веществ, применяющихся в качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов [1], особое место занимает бромистый водород. Добавка HBr к смеси углеводородов с кислородом существенно увеличивает скорость реакции, снижает температуру окисления и, что особенно важно, обеспечивает селективное окисление углеводородов в ценные кислородсодержащие соединения. В серии статей [2—5] содержится большой материал по катализу HBr процесса окисления предельных углеводородов, их галоидопроизводных и некоторых ароматических и нафтеновых углеводородов. Основное оригинальное содержание этих работ сводится к следующему. Разветвленные углеводороды с третичной C — H-связью дают при окислении в присутствии HBr в качестве главного продукта органическую перекись (изобутан окисляется в третичный бутилгидроперекись), углеводороды с вторичной CH-связью окисляются в кетоны (пропан окисляется в ацетон), углеводороды с первичной C — H-связью образуют органические кислоты (этан окисляется в уксусную кислоту).

Детальному исследованию механизма катализа HBr посвящены работы [6]. Изучение кинетики окисления пропана в присутствии HBr привело к представлению о новом типе гомогенного газового катализа, отличительной особенностью которого является наличие двух отчетливо выраженных последовательных, разделяющихся во времени макроскопических стадий. Первая стадия представляет собой быстро протекающую и самотормозящуюся инициирующую реакцию, которая осуществляется в начальный период реакции окисления. В результате этой инициирующей реакции образуется промежуточный продукт, который в дальнейшем ходе реакции медленно распадается по мономолекулярному закону, инициируя каждым актом распада более или менее длинные цепи окисления пропана в конечный продукт реакции — ацетон. Двухстадийный характер процесса окисления был подтвержден также при изучении окисления этана в уксусную кислоту в присутствии HBr [7].

В развитие этих исследований нам представлялось целесообразным изучить кинетику окисления в присутствии HBr разветвленного углеводорода — изобутана. Помимо выяснения вопроса о стадийности процесса окисление изобутана представляет также самостоятельный интерес, так как в результате этой реакции образуются большие количества перекисей, приобретающих в последнее время все большее практическое значение в качестве инициаторов полимеризации, при производстве синтетического каучука, в органическом синтезе, в качестве присадок к топливу и т. д. Реакции окисления углеводородов в присутствии HBr (и, в частности, окисление изобутана) чрезвычайно чувствительны к состоянию поверхности реакционного сосуда [4]. Например покрытие стенок сосуда борной кислотой приводит к бо̀льшим выходам перекисей. В связи с этим в настоящей работе использовались сосуды из молибденового стекла, внутренняя поверхность которых была покрыта окислами бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление изобутана в присутствии HBr проводилось в статических условиях на вакуумной установке обычного типа, изготовленной из молибденового стекла (фиг. 1). С целью покрытия внутренней поверхности реакционного сосуда слоем окиси бора сосуд промывался 3%-ным водным раствором борной кислоты и высушивался при температуре 200—250° [4].



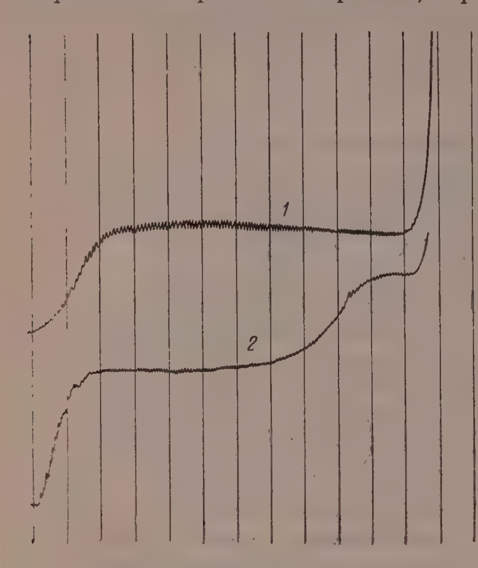
Фиг. 1. Схема статической установки, на которой проводилось изучение окисления изобутана в присутствии бромистого водорода:
1 — ловушка для вымораживания газов; *2*, *3*, *4* и *5* — колбы для хранения газов (O_2, i-C_4H_{10}, HBr и др.); *6* — колба для приготовления смеси; *7—8* — перепускные колбы; *9* — реакционный сосуд с приспособлением для вдувания жидких продуктов; *10* — мембранный манометр; *11* — колба для выпуска реакционной смеси на анализ; *12* — специальная ловушка для отбора проб на анализ; *13* — газоотборник для отбора газовых проб на анализ

Изобутан синтезировался путем каталитической (на Al_2O_3) дегидратации изобутилового спирта с последующим гидрированием полученного изобутилена на никелевом катализаторе. Бромистый водород получался по реакции между бромом, красным фосфором и водой [8]. Кислород применялся промышленный, из баллонов.

Отбор проб продуктов реакции производился следующим образом. В определенный момент времени реакция прерывалась выбросом реагирующей смеси в предварительно откачанную колбу (*11*, фиг. 1). Затем из этой колбы и реакционного сосуда смесь продуктов реакции откачивалась насосом через U-образную ловушку, погруженную в жидкий азот. Сконденсировавшиеся в ловушке продукты реакции растворялись в воде или CCl_4 и анализировались химическим и спектральным методами на содержание перекисей, ацетона, трет. бутилового спирта и HBr. Для анализа газовых продуктов реакции реагирующая смесь перепускалась в колбу объемом 200 *мл*, которая присоединялась к установке на шлифе, разбавлялась азотом и затем насыщенным раствором NaCl вытеснялась в бюретку газоанализатора ВТИ.

Для идентификации перекисей был использован полярографический метод анализа. Полярограмма раствора продуктов реакции в 0,1 *N* LiCl (фиг. 2, кривая *2*) была сопоставлена с полярограммой трет. бутилгидро-

перекиси (кривая 1), синтезированной из трет. бутилового спирта и перекиси водорода [9]. Как видно из фиг. 2, полярографические кривые синтезированной перекиси и перекиси, образовавшейся в результате окисления изобутана, совершенно идентичны. Это свидетельствует о том, что перекись, образующаяся при окислении изобутана, является гидроперекисью трет. бутила. Концентрация гидроперекиси трет. бутила определялась йодометрическим методом, непрореагировавший HBr — титрованием в виде бромистоводородной кислоты.



Фиг. 2. Полярограммы:
1 — синтетической гидроперекиси трет. бутила; 2 — конденсата, полученного при окислении изобутана в присутствии HBr

Концентрации ацетона и трет. бутилового спирта определялись на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с автоматической записью спектра на электронном потенциометре ЭПП-09 [10]. Метод определения основан на различной способности веществ поглощать свет в инфракрасной области. Согласно закону Ламберта — Бэра, интенсивность проходящего через раствор света равна $I = I_0 e^{-kcl}$ (I_0 — интенсивность света, проходящего через чистый растворитель, k — коэффициент поглощения; c — концентрация исследуемого вещества в растворе; l — толщина кюветы). Оптическая плотность $D = \lg \frac{I}{I_0}$, отсюда

$$D = kcl.$$

Таким образом, располагая предварительно установленной зависимостью D от c для чистого вещества, можно получить значения k для этого вещества, а затем, зная эту величину, определять концентрацию данного вещества в исследуемом растворе по его оптической плотности.

Концентрация ацетона определялась по полосе поглощения $\nu = 1718$ $см^{-1}$ [11], а концентрация трет. бутилового спирта — по полосе поглощения $\nu = 918$ $см^{-1}$ [12]. Данные, полученные для интересующих нас чистых веществ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

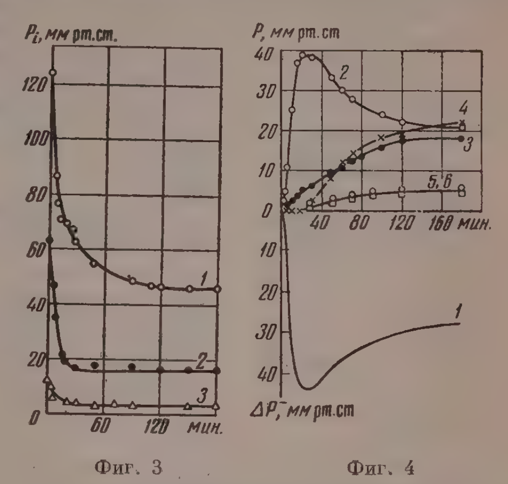
Вещество	k в $моль^{-1}$ $л \cdot см^{-1}$	Частота выделенных полос в $см^{-1}$
Трет. бутилгидроперекись	—	870
Трет. бутиловый спирт	90	918
Ацетон	300	1718

В пробе газообразных продуктов реакции обычными методами газового анализа определяли содержание CO, CO_2, непрореагировавшего O_2 и изобутана. Изобутан и кислород, кроме того, определялись масс-спектрометрически, причем данные спектрального и химического анализа совпадают.

Кинетика изменения давления в реакции окисления изобутана в присутствии HBr (фиг. 4, кривая 1) по внешнему виду идентична кинетической кривой изменения давления при окислении пропана в присутствии HBr [6]. В обоих случаях в начале реакции наблюдается падение давления, которое затем сменяется ростом давления. Однако при окислении

изобутана масштабы этих стадий являются существенно большими, нежели при окислении пропана. Аналогичный характер кинетических кривых изменения давления еще раньше был подробно нами изучен для процесса окисления ацетальдегида [13]. Само по себе изменение давления в системе не может служить однозначной характеристикой процесса, хотя во многих случаях и позволяет получать важные сведения о механизме процесса. Поэтому нами было проведено детальное изучение химического состава реагирующей смеси по ходу реакции, изучение скоростей расходования исходных веществ и накопления продуктов реакции.

Результаты опытов, проводившихся при температуре 170° и составе смеси 125 *мм* рт. ст., i-C_4H_{10}+63 *мм* рт. ст. O_2+ 12 *мм* рт. ст. HBr, представлены на фиг. 3 и 4. Кинетические кривые расходования исходных веществ даны на фиг. 3. Кинетические кривые накопления продуктов реакции даны на фиг. 4 (сверху). Концентрация гидроперекиси (кривая *2*) быстро нарастает, достигает довольно значительной максимальной концентрации, а затем уменьшается; трет. бутиловый спирт (кривая *3*) образуется с самого начала реакции. Ацетон (кривая *4*) в начале реакции полностью отсутствует и начинает образовываться при временах реакции, приблизительно соответствующих времени достижения максимальной концентрации гидроперекиси. Газообразные продукты глубокого окисления (CO, CO_2, кривые *5* и *6*), так же как ацетон, появляются лишь на более поздних стадиях реакции.



Фиг. 3 Фиг. 4

Фиг. 3. Изменение концентраций исходных веществ изобутана, кислорода и HBr при 170°; 200 *мм* рт. ст. Состав исходной смеси: 125 *мм* рт. ст., i-C_4H_{10} + 63 *мм* рт. ст. O_2 + 12 *мм* рт. ст. HBr

1 — i-C_4H_{10}; *2* — O_2; *3* — HBr

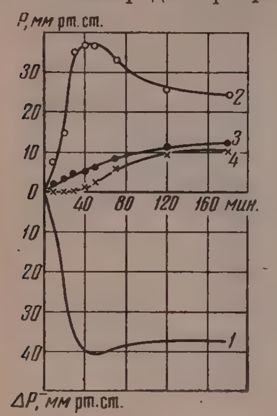
Фиг. 4. Распределение компонентов по ходу реакции окисления изобутана в присутствии HBr при 170 °; 200 *мм* рт. ст. Состав исходной смеси: 125 *мм* рт. ст. i-C_4H_{10} + 63 *мм* рт. ст. O_2 + 12 *мм* рт. ст. HBr

1 — падение давления ΔP^-; *2* — образование гидроперекиси; *3* — образование спирта; *4* — образование ацетона; *5*, *6* — образование CO и CO_2

При рассмотрении полученных результатов (фиг. 3 и 4) обращает на себя внимание ряд четко выраженных закономерностей. Спустя некоторое время после начала реакции наблюдается полное прекращение расходования изобутана, кислорода и HBr, несмотря на наличие в системе значительных концентраций всех трех компонентов смеси. Прекращение расходования кислорода и HBr совпадает по времени с образованием максимальной концентрации гидроперекиси, тогда как изобутан продолжает еще некоторое время расходоваться.

Существенно отметить, что прекращение расходования кислорода непосредственно обуславливает остановку процесса окисления изобутана кислородом с образованием гидроперекиси трет. бутила. С этого момента начинается распад гидроперекиси, что, в свою очередь, вызывает появление в системе новых веществ — ацетона, продуктов глубокого окисления CO, CO_2 и H_2O, а также заметное увеличение концентрации трет. бутилового спирта, образующегося при окислении изобутана гидроперекисью трет. бутила. В продуктах реакции обнаруживаются также C_2H_6 и CH_4. Таким образом отчетливо выступает последовательность сдвинутых по времени

макроскопических стадий. Необходимо также отметить интересный факт, на который неоднократно уже обращалось внимание в работах одного из нас [14]. Образование гидроперекиси и расходование изобутана на реакцию его с кислородом прекращается после того, как израсходуется примерно половина горючего (при наличии в системе достаточного количества кислорода). Так (в случае, как на фиг. 3) смена режима окисления (переход от одной макроскопической стадии к другой) происходит, когда израсходовано 60 *мм* рт. ст. изобутана из 125 *мм* рт. ст., взятых первоначально.



Фиг. 5. Распределение компонентов по ходу реакции окисления изобутана в присутствии HBr при 170°; 200 *мм* рт. ст. Состав исходной смеси 63 *мм* рт. ст., i-C_4H_{10} + 125 *мм* рт. ст. O_2+12 *мм* рт. ст. HBr: *1* — паденние давления ΔP^-; *2* — образование гидроперекиси; *3* образование спирта; *4* — образование ацетона; *5* — образование CO; *5* — образование CO_2

Образование наблюдаемых на опыте продуктов является естественным для рассматриваемой системы. Действительно, окисление изобутана кислородом непосредственно приводит к гидроперекиси трет. бутила

$$i\text{-}C_4H_{10} + O_2 \rightarrow (CH_3)_3\,COOH.$$

При окислении изобутана гидроперекисью трет. бутила образуется трет. бутиловый спирт. При этом сама гидроперекись распадается на ацетон и метан. Суммарно этот процесс может быть описан следующим стехиометрическим уравнением:

$$(CH_3)_3\,COOH + (CH_3)_3\,CH \rightarrow (CH_3)_3\,COH + (CH_3)_2\,CO + CH_4.$$

Некоторое количество метильных радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси, не превращается в метан, а рекомбинирует с образованием этана. Этот вывод подтверждается данными масс-спектрального анализа газовых продуктов реакции, в которых обнаружены метан и этан.

Следует отметить, что кинетическая кривая изменения давления в общем хорошо отражает основные процессы, происходящие в системе. Поскольку расход HBr с образованием броморганических соединений протекает, по-видимому, без изменения давления в системе, то единственный процесс, определяющий изменение давления на ранних стадиях реакции, есть процесс образования гидроперекиси трет. бутила. Действительно, в начале реакции главным продуктом реакции является гидроперекись трет. бутила. Если это так, то падение давления на первой макроскопической стадии развития процесса должно соответствовать количеству образовавшейся гидроперекиси. Нетрудно убедиться, что такое соответствие с удовлетворительной степенью точности наблюдается на опыте. Только вблизи минимума давления наблюдается некоторое превышение глубины падения давления по сравнению с тем, какое можно было ожидать, исходя из количества образовавшейся перекиси. Аналогичные результаты были получены и в опыте с другим составом исходной смеси. На фиг. 5 приведены кинетические кривые накопления перекисей, изменения давления и образования ацетона и спирта в системе для смесей изобутан : кислород = 1 : 2. Двухстадийный характер процесса окисления изобутана в присутствии HBr, отчетливо обнаруживаемый по кинетическим кривым, подтверждается также данными балансовых опытов.

Распределение изобутана по компонентам реагирующей смеси (125 *мм* рт. ст. i-C_4H_{10}+ 63 *мм* рт. ст. O_2+ 12 *мм* рт. ст. HBr при 170°) приведено в табл. 2, а аналогичные данные по распределению кислорода — в табл. 3.

Таблица 2

Содержание изобутана в компонентах смеси в *мм* рт. ст.	Время в минутах												
	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100	150	180
Изобутан	125	100	78,5	69,0	63,0	57,5	54,0	51,5	49,0	47,5	46,0	46,0	46,0
Гидроперекись трет.бут.		10,0	30,0	39,0	38,5	36,0	32,0	29,5	27,5	26,0	23,0	21,0	20,5
Трет. бутиловый спирт	—	1,0	2,5	5,0	6,1	7,3	8,2	10,8	12,3	13,0	16,0	18,0	18,0
Ацетон	—	—	—	1,0	2,0	5,6	9,0	12,2	14,6	16,8	19,8	21,6	22,6
Бромиды	—	5,0	6,5	7,6	8,1	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
CO	—	—	—	Следы	0,2	0,375	0,55	0,625	0,780	1,0	1,12	1,3	1,3
CO_2	—	—	—	Следы	0,2	0,375	0,5	0,625	0,77	1,0	1,12	1,25	1,25
Содержание изобутана во всех компонентах смеси	125	116,0	117,5	121,6	118,1	115,45	113,05	113,55	113,25	113,6	117,34	117,45	117,95

Примечание. При сведении баланса количества CO и CO_2 уменьшались в 4 раза и суммировались с количествами остальных компонентов смеси. Содержание изобутана в бромидах принято равным количеству HBr, вошедшего в реакцию (предполагается, что образуются только монобромиды).

Таблица 3

Содержание кислорода в компонентах смеси в *мм* рт. ст.	Время в минутах												
	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100	150	180
Кислород	63,0	46,0	32,0	20,0	17,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Гидроперекись трет. бут.	—	10,0	30,0	39,0	38,5	36,0	32,0	29,5	27,5	26,0	23,5	21,0	20,5
Трет. бутиловый спирт	—	0,5	1,25	2,5	3,05	3,65	4,6	5,4	6,15	6,5	8,0	9,0	9,0
Ацетон	—	—	—	0,5	1,0	2,8	4,5	6,1	7,3	8,4	9,4	10,9	11,3
CO	—	—	—	Следы	0,5	0,75	1,0	1,5	1,6	1,75	2,25	2,5	2,5
CO_2	—	—	—	»	1,0	1,5	2,0	3,0	3,2	3,5	4,5	5,0	5,0
H_2O	—	—	—	—	—	—	0,5	1,76	2,07	2,38	3,63	4,25	4,25
Содержание кислорода во всех кислородсодержащих компонентах	63,0	56,5	63,25	61,0	61,05	60,7	60,6	63,26	63,82	64,58	67,28	68,65	68,55

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

При анализе полученных результатов обращает на себя внимание простой тип кинетических кривых расходования изобутана, кислорода и HBr. На первый взгляд простой тип кинетических кривых расходования исходных веществ находится в противоречии с автокаталитическим характером кривых изменения давления и накопления гидроперекиси. Правда, этот автокатализ выражен не слишком сильно, а потому на кинетических кривых исходных веществ может быть мало заметным. Может быть дано и еще одно объяснение этому обстоятельству. Например изобутан в течение первой макроскопической стадии расходуется по двум направлениям — на образование гидроперекиси и бромидов. Реакция образования гидроперекиси и связанное с ней изменение давления действительно могут описываться автокаталитическими кривыми. Но этот автокатализ на кривой расходования изобутана сглаживается потреблением углеводорода на второй процесс—образование бромидов. Мало заметным может быть также и автокатализ на кинетической кривой расходования кислорода.

Таблица 4

Время t в минутах	$W = -\frac{d[RH]}{dt}$	$K = \frac{W}{[RH][O_2][HBr]} \cdot 10^4$
5	20	5,92
10	8	5,58
15	4,8	5,38
20	3,4	5,65
25	2,6	5,85
30	2,06	5,30

Поскольку в итоге кинетические кривые для исходных веществ близко аппроксимируются кривыми реакций простых типов, мы сделали попытку применить для их описания простую формулу закона действующих масс, т. е. проверить, нельзя ли с достаточной степенью точности считать скорость реакции пропорциональной концентрации реагирующих веществ

$$W = -\frac{d[RH]}{dt} K[RH][O_2][HBr], \tag{1}$$

Нетрудно убедиться, что эта формула выполняется в период протекания первой макроскопической стадии. Значения константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению (1), остаются постоянными от начала реакции до момента времени, соответствующего максимальной концентрации гидроперекиси (табл. 4).

После момента достижения максимальной концентрации гидроперекиси эта формула не применима, так как концентрации O_2 и HBr с этого момента становятся постоянными. Образование гидроперекиси при окислении углеводородов протекает цепным путем. Таким образом, мы имеем дело с цепной реакцией, которая имитирует реакцию простого кинетического типа.

Для того чтобы показать возможность такой имитации, рассмотрим выражение для скорости реакции, выведенное в предположении, что образование гидроперекиси является неразветвленным цепным процессом:

$$R + O_2 \rightarrow RO_2; \qquad (K_1)$$

$$RO_2 + RH \rightarrow RO_2H. \qquad (K_2)$$

Скорость расходования исходного углеводорода

$$W = -\frac{d[RH]}{dt} = K_2[RH][RO_2]. \tag{2}$$

Если обрыв цепи происходит линейно, а скорость зарождения цепи W_0 равна скорости обрыва, то

$$W_0 = K_{обр}[RO_2], \tag{3}$$

откуда

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_2 \frac{W_0}{K_{обр}} [RH]. \quad (4)$$

Скорость элементарного процесса зарождения цепи

$$HBr + O_2 \rightarrow Br + HO_2$$

может быть записана в виде

$$W_0 = K_0 [HBr] [O_2]. \quad (5)$$

В результате находим

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_2 K_0 \frac{[RH] [O_2] [HBr]}{K_{обр}} \quad (6)$$

или, вводя величину

$$\frac{K_2 K_0}{K_{обр}} = K, \quad (7)$$

получаем

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K [RH] [O_2] [HBr], \quad (8)$$

Таким образом, в нашем случае кинетический закон развития цепной реакции образования гидроперекиси действительно может имитировать закон развития простой тримолекулярной реакции.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика окисления изобутана в присутствии HBr по расходованию i-C_4H_{10}, O_2, HBr и образованию гидроперекиси трет. бутила, трет. бутилового спирта, ацетона, CO и CO_2.

2. Показано наличие отчетливо выраженной стадийности процесса, т. е. разделяющихся во времени макроскопических стадий. Первая стадия заключается в окислении изобутана, главным образом в гидроперекись трет. бутила. Во второй стадии расходование кислорода прекращается и происходит окисление изобутана гидроперекисью трет. бутила с образованием трет. бутилового спирта и распад перекиси с образованием ацетона.

Институт химической физики
Академии наук СССР
и Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **83**, 717 (1952).
2. F. Rust, W. Vaughan, Industr. and Engng. Chem. **41**, 2595 (1949).
3. E. R. Bell, G. E. Irish, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Industr. and Engng. Chem. **41**, 2609 (1949).
4. E. R. Bell, F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Industr. and Engng. Chem., **41**, 2597 (1949).
5. P. J. Nawrocki, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Industr. and Engng. Chem. **41**, 2604 (1949).
6. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 81.
7. М. Ф. Седова и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, отд. хим. н 1956, 658.
8. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М., 1950, стр. 241.
9. A. Milas, M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 205 (1946).
10. И. В. Березин, Н. Ф. Казанская и Г. Б. Мелузова, Ж. физ. химии **32**, 1218 (1958).
11. И. В. Березин и Г. Б. Мелузова, Ж. аналит. химии **13**, 476 (1958).
12. Г. Б. Мелузова, А. Н. Бабаева, Ж. аналит. химии, **13**, 706 (1958).
13. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1948, 182.
14. Н. М. Эмануэль, Учен. зап. МГУ, вып. 174, 101 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Л. Г. МАКАРОВА и М. К. МАТВЕЕВА

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРФТОРИДА ФЕНИЛДИАЗОНИЯ В ЭФИРАХ α, β-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Одним из доказательств гетеролитического распада борфторида фенилдиазония может явиться реакция его с соединениями, содержащими полярную двойную углерод-углеродную связь, например с эфирами α,β-непредельных кислот. При разложении борфторида фенилдиазония в эфирах акриловой, кротоновой и метакриловой кислот, в соответствии с распределением электронной плотности в этих молекулах:

$$\overset{\delta+}{C}(R)(H)=C(R')-C(OR'')=\overset{\delta-}{O}$$

атака фенилкатиона должна направиться на α-углерод, и продуктами реакции явятся эфиры α-арилированных непредельных кислот или продукты одновременного присоединения в β-положение фтора или в присутствии воды—гидроксила. В случае же гомолитического распада фенилдиазониевой соли воздействие фенилрадикала направится на β-углерод двойной связи, как это имеет место в реакции Меервейна — Кёльша [1, 2], с образованием эфиров β-арилированных непредельных кислот или продуктов одновременного присоединения в α-положение фтора или гидроксила.

Как уже сообщалось [3], при разложении борфторида фенилдиазония в этиловом эфире кротоновой кислоты фенил становится в α-положение к карбэтоксильной группе — после омыления продукта реакции выделена β-метилатроповая кислота. В этой реакции обнаружено также образование непредельной двуосновной кислоты $C_{14}H_{16}O_4$, являющейся, судя по составу, продуктом конденсации кротоновой и фенилкротоновой кислот. Кислота эта образовалась в незначительном количестве, и строение ее не было определено.

При разложении борфторида фенилдиазония в метиловом эфире акриловой кислоты также произошло присоединение фенила в α-положение к карбалкоксильной группе. После омыления соответствующей фракции выделена атроповая кислота:

$$C_6H_5N_2BF_4 + CH_2 = CHCO_2CH_3 \xrightarrow{OH'} CH_2 = C(C_6H_5)COOH$$

Кроме атроповой кислоты (после омыления) в этой реакции выделено еще три продукта, один из которых представлял собой фениловый эфир акриловой кислоты; его образование обязано неоднократно наблюдавшемуся нами в предыдущих работах [4, 5] электрофильному воздействию фенилкатиона на карбалкоксильную группу, в данном случае метилакрилата, и никогда не наблюдалось при воздействии арилрадикалов на сложные эфиры.

Третье полученное нами вещество (после омыления) представляло собой α-метил-β-фенилглутаровую кислоту $HOOCC(CH_3)HCHC_6H_5CH_2$-$COOH$, являющуюся, по-видимому, гидрированным продуктом конденсации акриловой и фенилакриловой кислот (источник водорода, привед-

ший к получению гидрированного продукта, неясен); ее образовалось значительно меньше, чем атроповой кислоты. Кроме того, из продуктов реакции был выделен дифенил — обычный побочный продукт термического разложения борфторида фенилдиазония.

Хлористый арилдиазоний в реакции Меервейна — Кёльша с эфирами акриловой и кротоновой кислот дает эфиры коричной кислоты (или β-фенил-α-хлорпропионовой) [6] и β-фенил-α-хлормасляной кислоты [2]. В наших опытах специальными реакциями мы констатировали отсутствие воздействия фенила на β-углерод этилкротоната и метилакрилата. При разложении борфторида фенилдиазония в метилметакрилате не образовалось ожидавшегося эфира α-метил-β-фтор-(или β-окси-)гидратроповой кислоты, а было получено два продукта, из которых один представлял собой метиловый эфир бензилакриловой кислоты $CH_2{=}C(CH_2C_6H_5)CO_2CH_3$.

Таким образом, или из-за невозможности регенерации двойной связи последующим отщеплением HF (или H_2O) от ожидавшегося эфира замещенной гидратроповой кислоты, или вследствие пространственных препятствий произошло непредполагавшееся присоединение фенила к α-углероду метилметакрилата, а замещение водорода на фенил. Распределение электронной плотности в молекуле метилметакрилата заставляет предполагать, что эта замена протона на фенилкатион произошла в метильной группе.

Другим продуктом реакции фенилдиазонийборфторида с метилметакрилатом явился кетофенол $C_{10}H_{10}O_2$; окисление его метилового эфира дает 4-метоксифталевую кислоту. На этом основании, а также на основании других его химических превращений и на основании сходства кривой его спектра поглощения в ультрафиолете с кривой поглощения *p*-оксипропиофенона мы предполагаем, что он представляет собой, по-видимому, 2-метил-5-оксииндан-1-он:

HO — C_6H_3 < CH_2 — $CHCH_3$ — C(=O) > (2-метил-5-оксииндан-1-он)

Следует предполагать, что кетофенол образовался в результате циклизации продукта смещения Фриса в фениловом эфире метакриловой кислоты по схеме:

$$C_6H_5N_2BF_4 + CH_2 = C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow CH_2 = C(CH_3) - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - C_6H_5 \xrightarrow{BF_3}$$

$$\rightarrow HO{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{BF_3} HO{-}C_6H_3\langle CH_2{-}CHCH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\rangle$$

Продуктом реакции гомолитически распадающегося диазосоединения — фенилдиазонийхлорида с метилметакрилатом в реакции Меервейна — Кёльша, по данным Лэкюйе и других [7], является эфир α-метил-β-хлоргидрокоричной кислоты, в результате отщепления галоидоводорода, от которого, в соответствии с правилом Зайцева, образуется эфир не бензилакриловой, а α-метилкоричной кислоты. Так же метакриловая кислота с хлористым арилдиазонием в условиях реакции Меервейна — Кёльша дает замещенную α-метилкоричную кислоту [8]. Нами доказано отсутствие в нашем случае образования α-метилкоричной кислоты (после омы-

ления). Отдельно было показано, что эфир α-метилкоричной кислоты в условиях нашего опыта (действие фтористого бора, 100°) не превращается в эфир бензилакриловой кислоты.

Следовательно, образование существенно иных продуктов — бензилакрилата и продукта воздействия фенила на карбалкоксил при взаимодействии с метакрилатом фенилдиазонийборфторида заставляет истолковать и эту реакцию, несмотря на отсутствие присоединения фенила к α-углероду метилметакрилата, как идущую иным, не гомолитическим механизмом, а, по-видимому, также через гетеролитический разрыв связей этой диазониевой соли с образованием фенилкатиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борфторида фенилдиазония в этиловом эфире кротоновой кислоты. В нагреваемые до 110—120° 228 *г* (2*М*) этилового эфира кротоновой кислоты внесено в течение часа 192 *г* (1 *М*) фенилдиазонийборфторида. Выдержка при 110—120° 20 мин. По охлаждении реакционная смесь растворена в эфире, промыта 10%-ным раствором едкого натра, водой, высушена хлористым кальцием; после отгонки эфира и этилкротоната перегнана в вакууме. Получено: фракция I с т. кип. 70—150° (4 *мм*); 15 *г*, и фракция II с т. кип. 150—190° (4 *мм*).

Из фракции I повторной разгонкой отделен этилкротонат, высшая фракция, присоединенная к фракции II, и выделена средняя фракция с т. кип. 90—94° (2 *мм*); 6,2 *г*, представляющая собой желтоватое масло, которое обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде. Найдено: С 75,66; 75,62; Н 7,60; 7,71%. $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено: С 75,76; Н 7,42%.

После омыления этой фракции кипячением с 20%-ной соляной кислотой получено 4,26 *г* кристаллического осадка, после кристаллизации из водного спирта и из петролейного эфира (т. кип. 70—110°), т. пл. 134,5—136°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с метилатроповой кислотой, полученной по Рупе [9]. Смешанная температура плавления с β-метилкоричной кислотой 95—113°.

Фракция II представляет собой красную вязкую массу, из которой после стояния в течение полутора месяцев выделилось 0,3 *г* кристаллов, которые отсосаны, промыты бензолом, перекристаллизованы из петролейного эфира: т. пл. 103—104°. Найдено: С 68,14; 68,24; Н 6,19; 6,31%. $C_7H_7O_2$. Вычислено: С 68,28; Н 5,73%. $C_7H_8O_2$. Вычислено: С 67,72; Н 6,49%.

Вещество растворимо в 5%-ном растворе соды, высаживается из этого раствора кислотой; синий лакмус окрашивает в красный цвет, обесцвечивает раствор брома в хлороформе и щелочной раствор перманганата. Найден мол. вес 234 (криоскопически). $C_{14}H_{16}O_4$. Вычислен мол. вес 248. $C_{14}H_{14}O_4$. Вычислен мол. вес 246. На нейтрализацию 0,1253 *г* этой кислоты пошло 9,95 *мл* 0,1 *N* NaOH (с фенолфталеином). Для двуосновной кислоты требуется 10,1 *мл* 1 *N* NaOH.

Остатки, полученные от испарения маточных растворов от кристаллизации кислоты с т. пл. 134,5—136°, растворены в концентрированном растворе соды. К охлажденному льдом содовому раствору прибавлен концентрированный раствор марганцевокислого калия. Отфильтровано от перекиси марганца. Фильтрат нагрет до 35° в небольшом вакууме до исчезновения запаха ацетальдегида, подщелочен и летучие части отогнаны с паром. Отгон не дает реакции на кетон. Оставшийся щелочной раствор после продолжительного кипячения нейтрализован уксусной кислотой и к нему прибавлен водный раствор хлористого кальция. Выпавший осадок растворим в уксусной кислоте.

Разложение борфторида фенилдиазония в метиловом эфире акриловой кислоты. В нагреваемые до 70° 220 *мл* метилового эфира акриловой кислоты внесено в течение 2 час. 156 *г* борфторида фенилдиазония. Разложе-

ние происходит энергично. Выдержка в течение часа при 75°. Реакционная смесь представляет собой темно-желтую однородную жидкость; она растворена в эфире, эфирный раствор промыт 10%-ным раствором едкого натра. При этом образовалось значительное количество тягучей резиноподобной массы, которая промыта эфиром. Соединенные эфирные растворы промыты водой, высушены сернокислым натрием; после отгонки эфира и метилакрилата перегнаны в вакууме.

Из 6 таких опытов разложения по 156 *г* борфторида фенилдиазония в метилакрилате получено в результате перегонки: фракция I с т. кип. 70—100° (12 *мм*); фракция II с т. кип. 120—170° (12 *мм*); 43,7 *г*; фракция III с т. кип. 170—240° (10—12 *мм*) 38,9 *г*. В колбе остается значительное количество резиноподобной массы.

Из фракции I при повторной перегонке был отогнан метилакрилат и выделена фракция с т. кип. 96—97° (14 *мм*); n_D^{20} 1,5221; d_4^{20} 1,080; 8,4 *г*. Найдено: С 72,92; 72,93; Н 5,50; 5,42%. $C_9H_8O_2$. Вычислено: С 72,86; Н 5,44%. Литературные данные [10] для фенилового эфира акриловой кислоты: n_D^{20} 1,5210; *d* 1,076; т. кип. 63—64° (1—2 *мм*).

От фракции II после повторной фракционировки было отделено 5 *г* фенилового эфира акриловой кислоты; в основном эта фракция перегналась при 120—150° (6 *мм*); вес 4,5 *г*. После кристаллизации из спирта т. пл. 68°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с дифенилом. Действием брома в уксусной кислоте при нагревании получен дибромид; после кристаллизации из спирта т. пл. 164°; не дает депрессии температуры плавления с заведомым 4,4′-дибромдифенилом.

Фракция III перегнана еще раз. Получено 24,3 *г* слегка желтоватой жидкости с т. кип. 130—160° (5 *мм*). Жидкость без дальнейшей фракционировки кипятилась с 10%-ным водно-спиртовым раствором едкого кали в течение 6 час.; после отгонки спирта подкислена соляной кислотой, нейтрализована содой и перегнана с паром. Вместе с фенолом перегонялся также дифенил. Остаток в перегонной колбе подкислен соляной кислотой, извлечен эфиром, высушен сернокислым натрием. После отгонки эфира осталось густое масло, которое перегонкой в вакууме было разделено на две фракции: фракция I′ с т. кип. 115—128° (2 *мм*); 10,36 *г* и фракция II′ с т. кип. 150—170° (2 *мм*); 2,2 *г*. Обе фракции закристаллизовались.

Кристаллы из фракции I′ после кристаллизации из гептана плавились при 103—105°. Найдено: С 72,73; 72,83; Н 5,53; 5,51%. $C_9H_8O_2$. Вычислено: С 72,94; Н 5,44%. Вещество не дает депрессии температуры плавления с атроповой кислотой, полученной дегидратацией атролактиновой кислоты, в свою очередь полученной омылением продукта конденсации ацетофенона и цианистого калия.

Часть кристаллов из фракции I′ растворена в хлороформе и оставлена на ночь с избытком раствора брома в хлороформе. Выделившийся осадок после кристаллизации из гептана плавился при 115° (температура плавления 1,2-дибромгидратроповой кислоты 115—116° [11]). Кристаллы из фракции II′ не растворимы в гептане; после кристаллизации из хлороформа плавились при 125—126°; вес 0,6 *г*. Найдено: С 64,80; 65,00; Н 6,10; 6,08%. $C_6H_7O_2$. Вычислено: С 64,85; Н 6,35%. Влажный синий лакмус окрашивает в красный цвет.

На нейтрализацию 0,1264 *г* этого вещества пошло 7,88 *мл* 0,1 *N* КОН. Найдена основность кислоты, равная 1,95. На основании данных основности и анализа брутто-формула полученной кислоты $C_{12}H_{14}O_4$. (α-метил-β-фенилглутаровая кислота по литературным данным [12,13] имеет т. пл. 125°, не растворима в петролейном эфире). Нагреванием с уксусным ангидридом полученная кислота превращена в ангидрид; после кристаллизации из гептана т. пл. 74°. По литературным данным [12], температура плавления ангидрида α-метил-β-фенилглутаровой кислоты 74°.

Остатки от кристаллизации фракций I′ и II″ растворены в соде и обработаны щелочным раствором перманганата. Отфильтрованный от перекиси марганца раствор еще подщелочен едким натром и кипятился в течение 6 час.; нейтрализован уксусной кислотой, и к нейтральному раствору прибавлен водный раствор хлористого кальция. Образовавшийся осадок растворим в уксусной кислоте.

Разложение борфторида фенилдиазония в метиловом эфире метакриловой кислоты. В кипящий метилметакрилат (300 *г*) внесено в течение 3 час. 220 *г* борфторида фенилдиазония; смесь кипятилась еще час до прекращения выделения фтористого бора. После обычной обработки, отгонки эфира и метилметакрилата смесь перегнана в вакууме. Получено: фракция I с т. кип. 90—150° (2 *мм*); 12 *г*; фракция II с т. кип. 150—200° (2 *мм*); 30 *г*. В колбе значительный остаток смолы.

Из фракции I повторной разгонкой отделен метилметакрилат, высшая фракция, присоединенная к фракции II, и собрана средняя 6,1 *г* с т. кип. 69—73° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5278; d_4^{20} 1,0729. Найдено: C 75,22; 75,18; H 6,75; 6,61%. $C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено: C 74,97; H 6,86%.

После омыления этой фракции кипячением с 20%-ной соляной кислотой получен осадок, температура плавления которого после кристаллизации из водного спирта и смешанная температура плавления с бензилакриловой кислотой, синтезированной по Симонсену [14], 69°.

0,5 *г* полученной бензилакриловой кислоты растворено в хлороформе и обработано раствором 0,5 *г* (2 *г*-атома) брома в хлороформе. После кристаллизации из хлороформа т. пл. 146—147°. Температура плавления α, β-дибром-α-бензилпропионовой кислоты 145—146° [14].

Фракция II при стоянии выделяет осадок, после кристаллизации из воды или бензола плавящийся при 155,5—156,5°. Найдено: C 74,51; 74,51; H 6,56; 6,28%; мол. вес 162,6 (по Расту). C_5H_5O. Вычислено: C 74,05; H 6,22%;. $C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено мол. вес. 162.

Остатки, полученные от испарения маточных растворов от кристаллизации бензилакриловой кислоты, растворены в концентрированном растворе соды и обработаны водным раствором марганцевокислого калия. Полученный раствор нагрет на водяной бане при 30—35° до исчезновения запаха формальдегида. Оставшийся раствор отделен от перекиси марганца и извлечен эфиром. После отгонки эфира остается незначительное количество резко пахнущей мази, не дающей осадка с 2,4-динитрофенилгидразином в условиях получения 2,4-динитрофенилгидразона бензальдегида. В щелочном растворе после подкисления не обнаружено бензойной кислоты.

20 *г* метилового эфира α-метилкоричной кислоты нагрето в течение 4 час. до 100° при одновременном пропускании фтористого бора. После омыления кипячением с 20%-ным раствором соляной кислоты выделена кислота, температура плавления которой после перекристаллизации из воды и смешанная температура плавления с заведомой α-метилкоричной кислотой 78—80°.

Вещество $C_{10}H_{10}O_2$ дает качественную реакцию на фенол с хлорным железом и на карбонильную группу с нитропруссидом натрия, не восстанавливает аммиачный раствор окиси серебра при кипячении. Бензоильное производное после кристаллизации из спирта и из ацетона имеет т. пл. 136—136,5°. Найдено: C 76,53; 76,75; 76,45; H 5,25; 5,35; 5,47%. $C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено: C 76,67; H 5,29%.

К охлаждаемому льдом раствору 0,1 *г* кетофенола в 5 *мл* этилацетата прилит охлажденный льдом раствор 0,1 *г* (2 *г*-атома) брома в этилацетате. После стояния в течение 5 суток раствор обесцветился; дымит на воздухе; промыт раствором соды, высушен сернокислым натрием. Остаток после отгонки этилацетата перекристаллизован из водного этилового спирта; т. пл. 174,5—175,5°. Найдено C 37,68; 37,63; H 2,75; 2,74; Br 50,11; 49,70. $C_{10}H_8O_2Br_2$. Вычислено: C 37,5; H 2,52; Br 49,95.

1 *г* вещества $C_{10}H_{10}O_2$ в 40 *мл* 20%-ного водного раствора едкого натра метилирован избытком диметилсульфата при нагревании на водяной бане. Выделившееся масло, застывающее на холоду, перегнано в вакууме, перегнавшееся при 115° (2 *мм*) 0,85 *г* масла закристаллизовалось. После перекристаллизации из водного спирта т. пл. 67,5°. Найдено: С 74,56; 74,72; Н 6,94; 7,13%. $C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено: С 74,98; Н 6,87%.

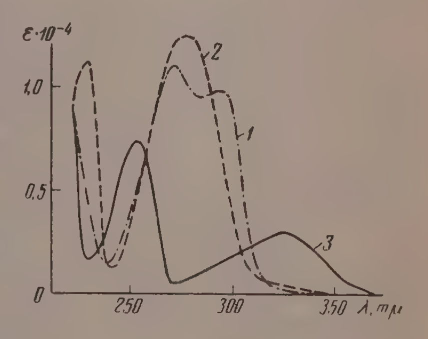
Семикарбазон вещества $C_{11}H_{12}O_2$ после трехкратной кристаллизации из пиридина имеет т. пл. 201°. Найдено: С 61,80; 61,88; Н 6,50; 6,38; N 17,75; 17,81%. $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Вычислено: С 61,79; Н 6,48; N 18,01%.

8 *г* вещества $C_{10}H_{10}O_2$ после восстановления, по Клемменсену, дали 3,1 *г* масла с т. кип. 105° (5 *мм*). Масло постепенно закристаллизовалось. Перекристаллизовано из петролейного эфира (т. кип. 70—110°); т. пл. 66°. Найдено: С 81,10; 80,94; Н 8,18, 8,14%. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено: С 81,04; Н 8,16%.

Бензоильное производное после кристаллизации из петролейного эфира (т. кип. 70—110°) и спирта плавится при 81,5—82,5°. Найдено: С 80,92; 81,22; Н 6,66; 6,50%. $C_{17}H_{16}O_2$. Вычислено: С 80,9; Н 6,39%.

Метилирование вещества $C_{10}H_{12}O$ диметилсульфатом дало масло с т. кип. 101—103° (10 *мм*); 88—90° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5313. Найдено: С 81,29; 81,38; Н 8,59; 8,87%. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено: С 81,44; Н 8,695%.

Раствор 0,8 *г* кетофенола в 125 *мл* метилового спирта и 0,25 *г* катализатора (палладий на сернокислом барии) встряхивался под давлением водорода в течение 7 час. Поглощения водорода не происходило. Также не произошло поглощения водорода после добавления еще 0,25 *г* катализатора и встряхивания в течение 2 дней. Осадок отсосан, промыт кипящим метиловым спиртом. После отгонки метилового спирта получено обратно 0,8 *г* исходного кетофенола с т. пл. 154—155°.



На прилагаемом графике даны кривые спектров поглощения в ультрафиолете растворов кетофенола $C_{10}H_{10}O_2$ (кривая *1*) и взятых для сравнения *p*-оксипропиофенона (кривая *2*) и *o*-оксипропиофенона (кривая *3*). Растворитель — этиловый спирт.

В нагреваемую на водяной бане с обратным холодильником и мешалкой взвесь 1,1 *г* вещества $C_{11}H_{12}O_2$ — метилированного оксикетона в 60 *мл* воды — внесен постепенно в течение 19 час. избыток марганцевокислого калия (10,1 *г*) до устойчивого отсутствия исчезновения окраски. Взвесь обесцвечена добавлением метилового спирта, отфильтрована от перекиси марганца, несколько раз промытой горячей водой. Соединенные растворы упарены в вакууме, подкислены разбавленной соляной кислотой и многократно извлечены эфиром. Эфир отогнан, остаток промыт горячим бензолом, кристаллизован из эфира. Вещество дает кислую реакцию на лакмус; плавится при 164°; застывший расплав при повторном нагревании плавится при 85°. Найдено: С 55,10, 55,16; Н 4,10; 4,22%. $C_9H_8O_5$. Вычислено: С 55,12; Н 4,11%. Литературные данные [15]: 4-метоксифталевая кислота плавится при 168—170° (160, 164, 167°) с образованием ангидрида с т. пл. 97° (94, 87°); 3-метоксифталевая кислота плавится при 173—174°; ангидрид с т. пл. 160—161°. Кислота возогнана в вакууме на масляной бане, нагретой до 170°. Возогнавшиеся кристаллы плавятся при 85°. Найдено: С 60,73; 60,74; Н 3,72; 3,78%. $C_9H_6O_4$. Вычислено: С 60,68; Н 3,40%.

ВЫВОДЫ

Показано, что разложение борфторида фенилдиазония в эфирах α, β-непредельных кислот в отличие от реакции Меервейна — Кёльша идет гетеролитическим механизмом: воздействие фенила направляется на α-углерод и карбалкоксильную группу этих эфиров. С этилкротонатом образуется β-метилатроповая кислота (после омыления) и небольшое количество двуосновной кислоты $C_{14}H_{16}O_4$ (или $C_{14}H_{14}O_4$). С метилакрилатом образуется атроповая кислота, фенилакрилат и подчиненное количество α-метил-β-фенилглутаровой кислоты. С метилметакрилатом образуется бензилакриловая кислота и продукт дальнейших превращений фенилметакрилата — кетофенол-2-метил-5-оксииндан-1-он.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 16. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, E. Bűchner, K. Van Emstei, J. prakt. Chem. **152**, 237 (1939).
2. C. F. Koelsch, V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 412 (1944).
3. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Уч. зап. МГУ **132**, 7, 109 (1950).
4. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1947**, 213.
5. Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 693.
6. C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 57 (1943).
7. P. L'Ecuyer, Ch. A. Olivier, Canad. J. Research **28**, 648 (1950).
8. H. Fusco, S. Rossi, Gazz. chim. ital. 78, 524 (1948); M. Krishnamurti, K. B. Lal Mathur, J. Indian Chem. Soc. 28, 507 (1951).
9. H. Rupe, Liebigs Ann. Chem. **369**, 332 (1909).
10. S. Scraup, P. Nieten, Ber. **57**, 1303 (1924).
11. R. Fittig, C. Wurster, Liebigs Ann. Chem. **195**, 159 (1879).
12. W. Carter, W. T. Lawrence, Proceed. Chem. Soc. **16**, 178 (1900).
13. S. Avery, M. L. Fossler, J. Amer. Chem. Soc. **20**, 516 (1895).
14. J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. **117**, 567 (1920)
15. Я. Хейльброн, Словарь органических соединений, т. II, ИЛ 1949, стр. 317—318.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 42*. АЛКИЛПИРОБОРНОУКСУСНЫЕ АНГИДРИДЫ

При действии органических кислот на эфир н. пропилхлорборной кислоты образуются, наряду с другими веществами, смешанные ангидриды жирных кислот и н. пропилпироборной кислоты (I) [1]

$$n\text{-}C_3H_7-\underset{\substack{|\\ OCOR}}{B}-O-\underset{\substack{|\\ OCOR}}{B}-C_3H_7 \qquad (I)$$

Этот тип борорганических соединений можно получать более простым путем, именно нагреванием на водяной бане алкилборных кислот с уксусным ангидридом. Реакция выражается следующим уравнением:

$$2RB(OH)_2+3(CH_3CO)_2O \rightarrow \underset{\substack{\diagdown\\ OCOCH_3}}{RB}\overset{O}{}\underset{\substack{\diagdown\\ OCOCH_3}}{B}-R+4CH_3COOH \qquad (II)$$

$$R=n\text{-}C_3H_7,\quad i\text{-}C_3H_7,\quad n\text{-}C_4H_9,\quad i\text{-}C_4H_9.$$

Таким путем были синтезированы с выходами в 60—75% (от теорет.) н.пропилпироборноуксусный, изопропилпироборноуксусный, н.бутилпироборноуксусный и изобутилпироборноуксусный ангидриды.

Как было показано ранее [1], н.пропилпироборноуксусный ангидрид гладко получается при насыщении хлористым водородом при комнатной температуре смеси эфира н. пропилборной кислоты и уксусного ангидрида. В эту реакцию способны вступать эфиры и других алкилборных кислот. Так, в присутствии хлористого водорода из бутилового эфира изобутилборной кислоты и уксусного ангидрида получен с выходом 80% изобутилпироборноуксусный ангидрид

$$i\text{-}C_4H_9B(O\text{-}C_4H_9)_2+3(CH_3CO)_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\substack{\diagdown\\ OCOCH_3}}{C_4H_9B}\overset{O}{}\underset{\substack{\diagdown\\ OCOCH_3.}}{B}-C_4H_9+2CH_3COOC_4H_9$$

Алкилпироборноуксусные ангидриды очень легко гидролизуются влагой воздуха; они реагируют при нагревании с эфирами алкилборных кислот с образованием ангидридов алкилборных кислот и эфиров уксусной кислоты. При нагревании до 165—180° в течение часа н. пропилпироборноуксусного ангидрида с бутиловым эфиром н. пропилборной кислоты по-

* Сообщение 40 см. ДАН, 126, 575 (1959); сообщение 41 см. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1127.

лучается с выходом 82% ангидрид н. пропилборной кислоты и бутилацетат. Реакция в заметной степени протекает даже при 100°

$$\begin{array}{c} C_3H_7B-OCOCH_3 \\ | \\ O \\ | \\ C_3H_7B-OCOCH_3 \end{array} + \begin{array}{c} C_4H_9O \\ \quad\rangle B-C_3H_7 \\ C_4H_9O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ C_3H_7B \quad B-C_3H_7 \\ | \qquad | \\ O \qquad O \\ B \\ | \\ C_3H_7 \end{array} + 2CH_3COOC_4H_9.$$

При нагревании алкилпироборноуксусного ангидрида с эфиром арилборной кислоты образуется не смешанный ангидрид алкил- и арилборной кислот, а смесь ангидридов алкилборной и арилборной кислот. Так, из н.пропилпироборноуксусного ангидрида и эфира фенилборной кислоты получается смесь ангидридов н. пропилборной и фенилборной кислот. Возможно, что первоначально образующийся смешанный ангидрид при температуре реакции (170—185°) претерпевает симметризацию

$$\begin{array}{c} C_3H_7B-OCOCH_3 \\ | \\ O \\ | \\ C_3H_7-B-OCOCH_3 \end{array} + \begin{array}{c} C_4H_9O \\ \quad\rangle BC_6H_5 \\ C_4H_9O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ C_3H_7B \quad B-C_3H_7 \\ | \qquad | \\ O \qquad O \\ B \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2CH_3COOC_4H_9$$

$$3 \begin{array}{c} O \\ C_3H_7B \quad B-C_3H_7 \\ | \qquad | \\ O \qquad O \\ B \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \rightarrow 2\,(C_3H_7BO)_3 + (C_6H_5BO)_3.$$

н.Пропилпироборноуксусный ангидрид реагирует при нагревании с эфиром н.пропилхлорборной кислоты, в результате чего получается ангидрид н.пропилборной кислоты

$$\begin{array}{c} C_3H_7B-OCOCH_3 \\ | \\ O \\ | \\ C_3H_7-B-OCOCH_3 \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ \quad\rangle BC_3H_7 \\ C_4H_9O \end{array} \rightarrow (C_3H_7BO)_3 + CH_3COCl + CH_3COOC_4H_9.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

н.Пропилпироборноуксусный ангидрид. Смесь 17,6 *г* (0,2 *М*) н.пропилборной кислоты и 61,2 *г* (0,6 *М*) уксусного ангидрида, помещенная в двугорлую колбу с вводом для азота и обратным холодильником, нагревалась на водяной бане в течение 3 час. По окончании нагревания отгонялась уксусная кислота, затем в вакууме отгонялся уксусный ангидрид, а остаток фракционировался. Получено 16,5 *г* н. пропилпироборноуксусного ангидрида; выход 69% от теорет.; т. кип. 105—108° (2 *мм*), т. пл. 68—70,5° [1].

Изопропилпироборноуксусный ангидрид. Смесь 8,8 *г* (0,1*М*) изопропилборной кислоты и 30,6 *г* (0,3 *М*) уксусного ангидрида нагревалась на

водяной бане в течение 3 час. Затем уксусная кислота и уксусный ангидрид отгонялись, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 7,6 *г* изопропилпироборноуксусного ангидрида (выход 63% от теорет.); т. кип. 93—95° (3 *мм*); т. пл. 59—62°. Найдено: С 49,76; 49,77; Н 8,37; 8,40; В 9,25; 9,26%. $C_{10}H_{20}B_2O_5$. Вычислено: С 49,65; Н 8,33; В 8,95%.

н.Бутилпироборноуксусный ангидрид. Смесь 10,2 *г* (0,1 *М*) н.бутилборной кислоты и 30,6 *г* (0,3 *М*) уксусного ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 3,5 час. По окончании нагревания из реакционной смеси отгонялись уксусная кислота и уксусный ангидрид, а остаток перегонялся. Получено 9,7 *г* н.бутилпироборноуксусного ангидрида, выход 72% от теорет.; т. кип. 115—118° (2 *мм*); т. пл. 55—58°. Найдено: С 53,97; 53,93; Н 9,44; 9,30; В 8,22; 8,70%. $C_{12}H_{24}B_2O_5$. Вычислено: С 53,37; Н 8,96; В 8,02%.

Изобутилпироборноуксусный ангидрид. а) Смесь 10,2 *г* (0,1 *М*) изобутилборной кислоты и 30,6 *г* (0,3 *М*) уксусного ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 3 час. По окончании нагревания отгонялись уксусная кислота и уксусный ангидрид, а остаток перегонялся. Получено 8,6 *г* изобутилпироборноуксусного ангидрида; выход 64% от теорет.; т. кип. 95—97° (1 *мм*); т. пл. 42—45°. Найдено: С 53,34; 53,38; Н 9,06; 9,27; В 7,86; 8,17%. $C_{12}H_{24}B_2O_5$. Вычислено: С 53,37; Н8, 96; В 8,02%.

б) В смесь 21,4 *г* (0,1 *М*) н.бутилового эфира изобутилборной кислоты и 30,6 *г* (0,3 *М*) уксусного ангидрида, помещенную в двугорлую колбу с вводом для азота и обратным холодильником, пропускался в течение 3 час. сухой хлористый водород. Наблюдалось разогревание реакционной смеси. На следующий день в вакууме водоструйного насоса отгонялись хлористый ацетил, уксусная кислота и бутилацетат, а остаток перегонялся. Получено 10,8 *г* изобутилпироборноуксусного ангидрида; выход 80% от теорет.; т. кип. 104—105° (5 *мм*); т. пл. 41—44°.

Взаимодействие н.пропилпироборноуксусного ангидрида и н.бутилового эфира пропилборной кислоты. Смесь 5,4 *г* (0,022 *М*) н.пропилпироборноуксусного ангидрида и 4,0 *г* (0,020 *М*) н. бутилового эфира н.пропилборной кислоты помещалась в двугорлую колбу с вводом для азота и обратным холодильником и нагревалась в течение часа при температуре 160—185°. По окончании нагревания отгонялся бутилацетат, а затем остаток дважды перегонялся в вакууме. Получено 3,4 *г* ангидрида н. пропилборной кислоты (82% от теорет.); т.кип.59—61° (2 *мм*)]. Найдено: В 15,46; 15,52%. C_3H_7BO. Вычислено: В 15,47%.

Взаимодействие н.пропилпироборноуксусного ангидрида и изобутилового эфира фенилборной кислоты. Смесь 8 *г* (0,033 *М*) н.пропилпироборноуксусного ангидрида и 7,2 *г* (0,032 *М*) изобутилового эфира фенилборной кислоты нагревалась в течение часа при температуре 170—180°. По окончании нагревания отгонялся изобутилацетат. При последующей вакуумной перегонке получено 4,4 *г* вещества с т. кип. 51—53° (1 *мм*) и 2,9 *г* твердого остатка, который после перекристаллизации из смеси бензола и эфира имел т. пл. 206—207°. Фракция с т. кип. 51—53° (1 *мм*) представляла собой ангидрид н.пропилборной кислоты, выход которой составляет 98% от теорет. Твердое вещество представляло собой ангидрид фенилборной кислоты, выход его равен 87,5% от теорет.

Взаимодействие н.пропилпироборноуксусного ангидрида и н.бутилового эфира н.пропилхлорборной кислоты. Смесь 6,2 *г* (0,0256 *М*) н.пропилпироборноуксусного ангидрида и 4,2 *г* (0,0256 *М*) н.бутилового эфира н.пропилборной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 32 час. В вакууме водоструйного насоса удалены низкокипящие вещества, а остаток перегонялся. Получено 4,3 *г* ангидрида н.пропилборной кислоты с т. кип. 52—54° (1 *мм*); выход составляет 80% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. При нагревании алкилборных кислот с уксусным ангидридом образуются алкилпироборноуксусные ангидриды.

2. Алкилпироборноуксусные ангидриды реагируют при 160—185° с эфирами алкилборных кислот с образованием ангидридов алкилборных кислот.

3. н.Пропилпироборноуксусный ангидрид при нагревании с эфиром фенилборной кислоты образует смесь ангидридов н.пропилборной и фенилборной кислот.

4. н.Пропилпироборноуксусный ангидрид реагирует при нагревании с эфиром н.пропилхлорборной кислоты с образованием ангидрида н.пропилборной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 860.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

ГЕНРИ НОРМАНТ и ЖАК БРАУН

ВИНИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, март 1959 г., Москва

Магнийвиниловые соединения получают с высоким выходом в среде тетрагидрофурана (ThF)

$$>C=\underset{|}{C}-X \xrightarrow[ThF]{Mg} >C=\underset{|}{C}-MgX. \qquad [1]$$

Кроме того, магнийорганические соединения получаются из галоидопроизводных

$$\begin{matrix} R & & & & R'' \\ & >C & = & C< & \\ R' & & & & X \end{matrix}$$

и реагируют с сохранением структуры [2], как и соответствующие литийпроизводные [3]. Взаимодействие их с органическими соединениями позволяет провести много новых разнообразных синтезов.

Равным образом можно осуществить замещение одного или нескольких атомов галоида в металлических и металлоидных производных на одну или несколько алкеновых групп, например виниловую группу. Этим методом за последнее время получены многочисленные виниловые соединения элементов IV группы периодической системы Менделеева

$$(CH_2-CH)_nM^{IV}R_{4-n} \text{ и } (CH_2-CH)_nM^{IV}Ar_{4-n}$$

$$M - Si, \quad Sn, \quad Ge\ [4]; \quad Pb\ [5]$$

Следует также упомянуть соединения с элементами V группы

$$(CH_2=CH)_3\,M^V$$

$$M = P, \quad As, \quad Sb, \quad Bi\ [6]$$

и, кроме того, Hg [7].

ВИНИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

Напротив того, нам представляется, что в области исследования виниловых производных бора сделано еще очень мало, вследствие отсутствия общего метода их получения.

Уже отмечено, что $(CH_3)_2 \cdot B \cdot CH=CH \cdot CH_3$, $(CH_3)_2B \cdot CH=CH_2$, $CH_3 \cdot B(CH=CH \cdot CH_3)_2$, $CH_3 \cdot B(CH=CH_2)_2$ и $B(CH=CH)_3$ получаются соответственно действием $CH_2=CH \cdot Na$ и $CH_3 \cdot CH=CH \cdot Li$ на $(CH_3)_2BBr$ (8).

Мы проводили реакцию магнийвиниловых соединений с алкилборатами или галоидопроизводными соединениями бора. В зависимости от соот-

ношения реактивов оказывается возможным ввести 1, 2 или 3 виниловых группы на атом бора и получить борные кислоты:

$$>C=C(-)-B(OH)_2 \text{ моно-};$$

$$\left[>C=C(-)\right]_2 BOH \text{ ди-}$$

или $\left[>C=C(-)\right]_3 B$ тризамещенные бороводороды (бораны).

Борные кислоты. До нашей работы [9] в литературе мало можно встретить описаний кислот этого типа. Упоминаются следующие кислоты: $(CH_3)\cdot C=CH\cdot B(OH)_2$ (I); $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot B(OH)_2$ (II); $ClCH=CH\cdot\cdot B(OH)_2$ (III). (I) — получается при действии $(CH_3)_2\cdot 2=CHLi$ на $B(OCH_3)_3$ [10] (II) — была получена при обработке смеси $Mg+KBF_4$ с $C_6H_5\cdot CH=CHBr$ [11]. (III) — была получена присоединением BCl_3 к $CH\equiv CH$ [12]; выходы составляют $\approx 20-25\%$.

Наш метод заключается во взаимодействии магнийвинилового соединения (1 *M*) и метилбората (1 *M*) при температуре $\sim -70°$. Магниевый комплекс затем разрушается на холоду под действием очень разбавленной кислоты или насыщенного раствора NH_4Cl.

Боронаты можно получить при действии спиртов или гликолей в бензольном растворе на кислоты или на их ангидриды (выход 90—95%), или непосредственно на сырую смесь продуктов конденсации магниевого синтеза, по отгонке растворителя (выход 50%).

Следующие ангидриды были получены из кислот путем азеотропной дегидратации или нагреванием в вакууме:

$$\text{(RBO)}_3:\ \begin{array}{c} R \\ | \\ B \\ / \ \backslash \\ O \quad O \\ | \quad\ | \\ R-B \quad B-R \\ \backslash \ / \\ O \end{array} \qquad R = >C=C(-)-.$$

И, наоборот, ангидриды обратно присоединяют воду и спирты, давая соответственно борные кислоты и их сложные эфиры. По своему химическому поведению они напоминают арилборонаты; они гидролизуются кислотами до борных кислот при нагревании (выход 90—95%) и разбавленными щелочами — в щелочные боронаты. Аммиачный раствор $AgNO_3$ разлагает их на холоду медленно, а при нагревании быстро с образованием соответствующих олефинов (выход 65%) с осаждением металлического серебра. H_2O_2 и другие перекиси вызывают разрыв связи углерод — бор с превращением в альдегиды и кетоны:

$$>C=C(-)-B< \xrightarrow{H_2O_2} >C=C(-)-OH \rightarrow >CH-C(-)=O$$

Соединения с винильной группировкой $CH_2=CH$ и $CH_2=C(CH_3)$ быстро полимеризуются на воздухе. Можно значительно задержать этот процесс добавлением 1—2% воды или антиоксиданта.

ВЫВОДЫ

Разработан общий метод синтеза непредельных соединений бора.

Лаборатория органического синтеза
Париж

Поступило
19. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Normant, Compt. rend. 239, 1510 (1954).
2. H. Normant, P. Maitte, Bull. Soc. Chim. France 1439 (1956).
3. E. A. Braude, C. J. Timmons, J. Chem. Soc. 1950, 2000; A. S. Dreiding, R. J. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1902 (1954); D. V. Curtin, J. V. Crump, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1922 (1958); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл АН СССР, 119, 504, 712 (1958).
4. D. Seyferth, J. Amer. Chem. Soc. 79, 515, 2133, 2738, 5881 (1957); Ramsden, Coll, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2137, 2138 (1957); J. Organ. Chem. 22, 1200 (1957); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР Отд. хим. н, 1957, 1491.
5. L. Ucaier, Angew. Chemie 71, 161 (1959).
6. E. G. Rochow, Coll, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5884 (1957).
7. B. Bartocha, Coll. Proc. Chem. Soc. 116 (1958); B. Bartocha, F. G. A. Stone, Z. Naturforsch, 13B, 348 (1958).
8. T. D. Parson, M. B. Silverman, D. M. Ritter, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5091 (1957).
9. H. Normant, J. Braun, Compt. rend. 248, 828 (1959).
10. R. L. Letzinger, I. H. Skoog, J. Organ. Chem. 18, 895 (1953).
11. В. А. Сазонова и Н. Я. Кронрод, Ж. общ. химии 26 (7), 1876 (1956).
12. W. A. Lazier, P. L. Salzberg, Амер. пат. 2402591.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

В. Ф. МИРОНОВ, Ю. П. ЕГОРОВ и А. Д. ПЕТРОВ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕ-, ГЕРМАНИЙ- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В предшествующих работах [1—3] было установлено, что в гомологическом ряду $R_3Si(CH_2)_nCH = CH_2$ наибольшей реакционной способностью в реакциях ионного присоединения обладают аллилсиланы ($n = 1$). Главной целью настоящей работы являлась задача оценить реакционную способность в реакциях присоединения соединений типа $R_3MCH = CH_2$ в зависимости от природы центрального атома M, который может быть C, Si, Ge и Sn.

Синтез винилсодержащих соединений германия первоначально был осуществлен по схеме, уже частично опубликованной [4]

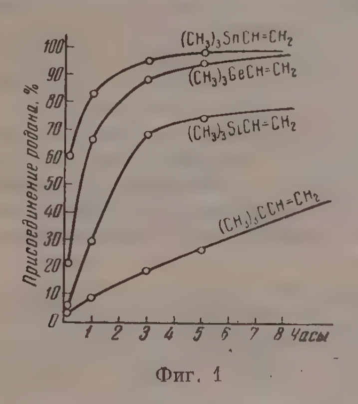
$$C_2H_5GeCl_3 \xrightarrow{SO_2Cl_2} Cl_3GeCH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3GeCH = CH_2 \xrightarrow{CH_3MgBr} (CH_3)_3GeCH = CH_2.$$

Однако наиболее удобным путем получения винилсодержащих соединений не только германия, но и остальных элементов IV группы является, как оказалось [5], использование реактива Нормана, т. е. $CH_2{=}CHMgBr$. Этим путем главным образом и были синтезированы необходимые в настоящей работе соединения типа $R_3MCH = CH_2$, где $M = Si$, Ge и Sn. Осуществление синтеза $(CH_3)_3GeCH = CH_2$ по вышеприведенной схеме позволило сделать ряд новых наблюдений и выводов.

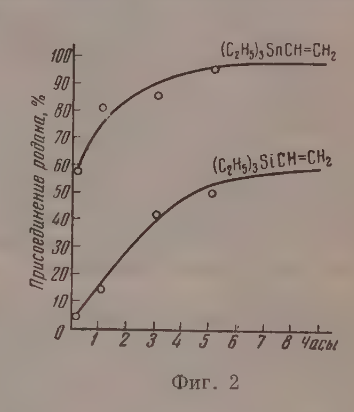
При хлорировании этилтрихлоргермана хлористым сульфурилом β-хлорэтилтрихлоргермана образуется примерно в 6—8 раз больше, чем α-хлорэтилтрихлоргермана. В то же время при подобном хлорировании $C_2H_5SiCl_3$ β-изомера образуется всего в 2,5 раза больше, чем α-изомера. Дегидрохлорирование хинолином β-хлорэтилтрихлоргермана приводит к выходу ~43% $CH_2{=}CHGeCl_3$ и значительному количеству (17%) $GeCl_4$, в то время как дегидрохлорирование в тех же условиях β-хлорэтилтрихлорсилана дает 50% $CH_2{=}CHSiCl_3$ и очень немного (~2%) четыреххлористого кремния. Отщепление HCl от $ClCH_2CH_2SiCl_3$ в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$ приводит к высокому выходу $CH_2{=}CHSiCl_3$ (~70%). Однако попытка дегидрохлорирования $ClCH_2CH_2GeCl_3$ хлористым алюминием привела к образованию подавляющего количества $GeCl_4$ (41,5%), а $CH_2{=}CHGeCl_3$ образовалось всего ~14%.

Следовательно, можно сделать следующее заключение: 1) при хлорировании $Cl_3MCH_2CH_3$ β-ориентирующий эффект [6] Cl_3M-группы резко возрастает при замене M = Si на Ge и 2) склонность молекулы $Cl_3MCH_2CH_2Cl$ к β-распаду (т. е. к выделению этилена и образованию Cl_4M) в реакциях дегидрохлорирования также существенно возрастает при замене атома Si на Ge. Другими словами, в последнем случае степень сопряжения связи Ge — C со связью C — Cl (σ — σ сопряжены) резко возрастает, что и ведет к преобладанию реакции β-распада перед реакцией дегидрохлорирования.

Метилхлорсиланы хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила, как известно, не хлорируются, что, по нашему мнению [6], в значительной степени зависит от низкой температуры (~65°) проведения реакции. Действительно, стоит или поднять температуру реакции добавлением высококипящего инертного вещества или вместо перекиси использовать азобисизобутиронитрил [7], который распадается на свободные радикалы при более низких температурах, чем перекись, как удается хлорирование хлористым сульфурилом не только Me_3SiCl, но даже и Cl_3SiMe. Значительный β-ориентирующий эффект Cl_3Ge-группы, вероятно,



Фиг. 1



Фиг. 2

в основном обуславливает то, что хлорирование метилтрихлоргермана хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила не происходит [4], несмотря на то, что температура проведения реакции (~100°) является достаточной для распада перекиси бензоила.

В настоящей работе было установлено*, что фотохимическое хлорирование метилгерманхлоридов хлором легко осуществимо в приборе, обеспечивающем удаление монохлоридов от дальнейшего хлорирования [6]. Например при хлорировании CH_3GeCl_3 были получены с выходом 18,5% $ClCH_2GeCl_3$ и с выходом 43% $Cl_2CHGeCl_3$. При хлорировании CH_3SiCl_3 в подобных же условиях [6] монохлорида образуется более 50%. Известно [6], что $ClCH_2SiCl_3$ хлорируется значительно быстрее, чем CH_3SiCl_3. Надо полагать, что в случае хлорирования германиевого аналога (CH_3GeCl_3) эта закономерность, обуславливаемая также Cl_3M группой [6], выражена еще более резко, что и приводит к преобладающему выходу дихлорида и высших хлоридов.

Если в реакциях хлорирования и дегидрохлорирования органических соединений кремния и германия сравнительное влияние на их протекание природы атома элемента IV группы может быть оценено лишь качественно, то более точное сравнение этих влияний удалось нам обнаружить в реакциях присоединения родана по кратной связи, в соединениях типа $R_3MCH_2=CH_2$, когда R было CH_3 и C_2H_5, а M последовательно изменялось от углерода к кремнию, германию и олову. Бром (раствор Кауфмана) к $(CH_3)_3GeCH=CH_2$ за час присоединяется уже на 100%. Поэтому был выбран родан, который достаточно медленно присоединяется к $R_3MCH=CH_2$. Полученные результаты представлены на фиг. 1 и 2, на которых приведен процент присоединения родана за 5 мин. 1, 3 и 5 час. За 24 часа все вещества присоединяют ~100% родана. Из фиг. 1 и 2 вне всякого сомнения следует, что реакционная способность двойной связи в соединениях

* Пономаренко и Вэнкова (8) также одновременно с нами хлорировали CH_3GeCl_3 и $(CH_3)_2GeCl_2$ в упомянутых условиях.

$R_3MCH = CH_2$ последовательно возрастает, если центральный атом M изменяется в следующем порядке: $C < Si < Ge < Sn$.

Выполненное выше химическое исследование виниловых соединений типа $R_3MCH = CH_2$ показывает существенное различие их реакционной способности, вносимое атомом M. В одной из наших ранних работ [2] было показано, что увеличение реакционной способности в алкенилсиланах сопровождается повышением интенсивности характеристической частоты кратной связи в спектрах КРС. Подобное явление было отмечено и в арилсиланах [9]. На этом основании представляло большой интерес изучить спектры комбинационного рассеяния и, в частности, интенсивность линий характеристических частот у соединений типа $R_3MCH = CH_2$. Ниже приведены спектры комбинационного рассеяния следующих соединений: $(CH_3)_3C - CH = CH_2$ (I); $(CH_3)Si - CH = CH_2$ (II); $(CH_3)_3Ge - - CH = CH_2$ (III); $(C_2H_5)_3SnCH = CH_2$ (IV); а также спектр $(C_2H_5)_2Ge(CH = CH_2)_2$ (V). В спектрах (I) — (V) интенсивность линий в максимуме (I_0) приводится в единой, принятой в СССР шкале, в которой I_0 линии циклогексана 802 $см^{-1}$ принимается за 250 ед. Измерение интенсивности выполнено методом фотографической фотометрии. Необходимо заметить, что I_0 и положение частот I приводилось в работе [10]; в настоящем сообщении эти данные уточняются.

$(CH_3)_3C - CH = CH_2$ (I). $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 303(22), 360(15), 516(15), 720(80), 882(14), 930(20ш), 995(5), 1020(3), 1067(3), 1210(18), 1275(7), 1310(30), 1390(12), 1417(15), 1456(25ш), 1648(60), 2868(50), 2904(50), 2930(15), 2960(80 дв), 2998(75), 3080(12ш).

$(CH_3)_3SiCH = CH_2$ (II). $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 178(30 оч.ш), 219(20), 238(25), 360(20), 590(200), 679(10), 695(15), 760(8), 841(10), 860(3), 1010(0), 1031(2), 1255(8), 1272(25), 1409(35), 1595(42), 2909(175), 2968(230), 3051(15).

$(CH_3)_3GeCH = CH_2$ (III). $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 163(15), 195(40), 320(10), 505(5ш), 556(200), 591(20р), 607(50), 1105(2), 1141(5), 1209(10), 1240(15ш), 1263(20р), 1400(30ш), 1595(25), 2870(10), 2910(100), 2945(10), 2976(115), 3040(12).

$(C_2H_5)_3SnCH = CH_2$ (IV) $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 254(20ш), 290(15), 393(2), 487(175), 510(100), 964(5), 1022(8ш), 1116(0), 1135(0). 1188(120), 1250(20), 1393(12), 1429(10), 1464(15ш), 1581(15р), 2867(70), 2910(120), 2935(50ш), 2965(50р), 3027(15).

$(C_2H_5)_2Ge(CH = CH_2)_2$ (V). $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 155(25ш). 282(15 оч.ш), 332(12 оч.ш.) 506(3), 545(50ш), 583 (30ш), 916(2), 945(3), 969(10), 997(8), 1019(15), 1106(10), 1141(5), 1179(5), 1218(25), 1262(40), 1375(2), 1396(50), 1425(10), 1457(20), 1592(45), 2871(45), 2903(55), 2926(20), 2945(20), 2973(80), 3000(10), 3041(20)

В спектрах комбинационного рассеяния винилсиланов характерными частотами являлись (11)—1272, 1406, 1595, 2972, 3050 $см^{-1}$, поэтому было целесообразно сопоставить спектры (I)—(IV) и установить характер изменения их положения и интенсивности в зависимости от M. Так как линия 2972 $см^{-1}$ расположена среди частот валентных C — H колебаний, ее I_0 и положение надежно определить не удалось; для других частот данные (после расчета I_0 на 1 M) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Интенсивность характеристических частот группы $M - (CH = CH_2)$

Соединение	Характеристические частоты в $см^{-1}$
$(CH_3)_3CCH = CH_2$	1648(70) 1424(11) 1311(20) 3080(15)
$(CH_3)_3SiCH = CH_2$	1595(50) 1406(45) 1272(30) 3050(20)
$(CH_3)_3GeCH = CH_2$	1594(33) 1400(40) 1263(26) 3040(15)
$(C_2H_5)_3SnCH = CH_2$	1581(27) 1393(35) 1250(35) 3027(25)

Из результатов табл. 1 можно видеть, что величины частот последовательно понижаются при переходе от M = C к M = Sn. Понижение частот в отсутствие каких-либо внутримолекулярных связей большей частью обусловливается повышением массы колеблющихся атомов и в

связи с этим изменением силовых постоянных систем. Однако несомненно, что природа атома M и, в частности, его электроотрицательность оказывают значительное воздействие, как это было показано подробно Белламп [12], на величину частоты. Мы думаем, что последнее обстоятельство для частот группы $CH = CH_2$ является решающим. В самом деле, если частоты колебаний, связанные непосредственно с атомом M ν (Si — C), ν (Ge — C), ν(Sn — C), понижаются значительно (см. ниже), то частоты группы $CH = CH_2$, понизившись при переходе от (I) к (II) (сравни электроотрицательность C — 2,5 и Si — 1,8 eV), в дальнейшем изменяются сравнительно мало. Бо́льшее понижение приходится на частоты колебаний, связанные с атомом водорода винильной группы (1311—1250, 1424—1396, 3080—3027 $см^{-1}$), меньшее — на частоты ν (C = C), 1648, 1595—1581 $см^{-1}$. Величина частоты ν (C = C) в (II) и (III) даже одинакова, несмотря на большую разницу в массах атомов Si и Ge. Следует заметить, что скачкообразный характер изменения положения частоты ν (C = C) при переходе от соединения (I) к (II) и от (III) к (IV), а также совпадения таковой для соединений (II) и (III) соответствуют химическим свойствам органических соединений этих элементов IV группы. Действительно, химия органических соединений Si и Ge имеет много общих черт, значительно отличаясь от химии углеродных и оловянных соединений. При наличии атомов Cl у Si или Ge эти частоты (в особенности $=CH_2$), напротив, повышаются, что определяется повышением электроотрицательности Cl_3Si и Cl_3Ge групп. Изменения частот под влиянием индукционного эффекта в группе $CH = CH_2$ также подтверждаются данными в ряду соединений аналогичного ряда аллильного типа $R_3M \rightarrow CH_2CH = CH_2$ [13].

Повышение металлических свойств атомов связано с большей подвижностью их внешних электронных оболочек, т. е. увеличением поляризуемости и, следовательно, большей интенсивностью спектров комбинационного рассеяния. Вообще говоря, спектры комбинационного рассеяния кремнеорганических соединений имеют интенсивности линий, особенно для частот колебаний, связанных с колебанием атома Si, большие, чем в спектрах углеводородов. Это можно заметить при сопоставлении спектров (I) с (II)—(IV). Поэтому интересным явилось понижение I_0 частот ν (C = C) с 70 ед. в (I) до 27 ед. в (IV). Интенсивность линий других частот, как видно из табл. 1, изменялась мало. Поскольку интенсивность в максимуме не является безупречной характеристикой линии, мы оценили также величины интегральной интенсивности для линий ν (C = C), но получили принципиально те же результаты. По имеющимся у нас данным, которые будут предметом специальной публикации, в соединениях типа $R_3MCH_2CH = CH_2$ интенсивность линий частот ν (C = C) возрастает при переходе от M = C к Si, Ge и Sn приблизительно в отношении 1 : 2 : 4 : : 8, поэтому наблюдаемый факт в винильных соединениях явился, в известной мере, неожиданным. Неожиданными для нас эти результаты явились также и потому, что мы ожидали в свете наших прежних наблюдений [2] увеличение интенсивностей линии ν (C = C) с увеличением ее реакционной способности в ряду M = C <Si <Ge <Sn. Можно полагать, что низкое значение интенсивности линий ν (C=C) в винильных соединениях Si, Ge и Sn объясняется сложным строением электронного облака связи M — C, в образовании которого, по мнению ряда авторов [14], участвуют d-орбиты атома M. Связь M — C приобретает свойства двоесвязности, а d-электронные волновые функции атома M могут перекрывать электронные облака π-электронов кратной связи [15] в винильном положении, ограничивая этим их подвижность.

В ряде работ [16, 17] обсуждалось положение частоты в области 1200—1270 $см^{-1}$, относящейся к деформационному колебанию алифатического радикала у атома Si (изменение угла Si — C — H). Было замечено [18], что положение частоты монотонно снижается по мере удлинения алифатического радикала. Из наших спектров мы имели возможность опреде-

лить характер ее смещения в ряду М — CH_3 и М — C_2H_5 (М = C, Si, Ge, Sn). Сопоставляя наши и литературные данные [19—21], можно найти, что величины соответствующих частот в среднем равны: C — CH_3 — 1380, Si — CH_3 — 1260, Ge — CH_3 —1240, $SnCH_3$ —1200 *см*$^{-1}$ для Si (C_2H_5) — —1235, Ge (C_2H_5)—1220 и $Sn(C_2H_5)$ 1180 *см*$^{-1}$. Интенсивность соответствующих линий быстро возрастает при переходе от Si к Sn, в согласии с увеличением поляризуемости связи М — С.

Очень интересное наблюдение удается сделать при рассмотрении частот валентных колебаний М — С. Данные [17, 20] представлены в табл. 2.

Таблица 2

Частоты валентных колебаний МС

Соединение	A	E	Δ*	Отношение	Соединение	A	E	Δ*	Отношение
$(CH_3)_3C—CH=CH_2$	720	930	210	9,2	$C(CH_3)_4$	731	921	190	14,5
$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	588	695	107	4,65	$Si(CH_3)_4$	598	695	97	7,4
$(CH_3)_3GeCH=CH_2$	556	607	51	2,2	$Ge(CH_3)_4$	558	595	37	2,8
$(C_2H_5)_3SnCH=CH_2$	487	510	23	1	$Sn(CH_3)_4$	507	532	25	1,9
					$Pb(CH_3)_4$	460	473	13	1

* Δ — расстояние в *см*$^{-1}$ между полносимметричной и вырожденной частотами.

Для приведенных рядов изменение Δ происходит по геометрической прогрессии со знаменателем, близким к двум, с точностью, лежащей в пределах экспериментальных ошибок в измерении линий комбинационного рассеяния. Сам факт уменьшения Δ при переходе от М = С к М = Sn и Pb, вероятно, объясняется понижением взаимодействия групп CH_3 друг с другом (связей М— С и М — С) в связи с увеличением расстояния между ними. Характер же изменения (геометрическая прогрессия), по-видимому, связан со свойствами электронных оболочек элементов IV группы. Интересно в связи с этим указать, что закономерность этого типа наблюдается и для других рядов элементов. Так, в ряду $M(CH_3)_3$, где М — элементы группы V, аналогичные частоты равны [22]: N $(CH_3)_3$— 827, 1036 (Δ = 209), $P(CH_3)_3$—653, 708 (Δ = 55), $As(CH_3)_3$ —568, 583, (Δ = 15) для $Sb(CH_3)_3$ и $Bi(CH_3)_3$ (Δ = 0). Δ изменяется, начиная от $As(CH_3)_3$, по той же геометрической прогрессии со знаменателем, близким к 3,8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Хлорэтилтрихлоргерман $CH_3ClCHGeCl_3$(I) и β-хлорэтилтрихлоргерман $ClCH_2CH_2GeCl_3$(II)

В поллитровую колбу, снабженную обратным холодильником, соединенным со склянкой Тищенко, наполненную серной кислотой, помещено 133 *г* этилтрихлоргермана [4], 112 *г* хлористого сульфурила и 0,5 *г* сухой свежеосажденной метиловым спиртом из хлороформенного раствора перекиси бензоила. Подогревание содержимого колбы вызывает энергичное выделение газов в течение 2 час. Добавление еще 0,3 *г* перекиси бензоила вызывает еще в течение часа выделение газов. Перегонка на колонке дала 28 *г* с 70 до 100°, исходного $C_2H_5GeCl_3$ получено 30 *г*, т. кип. 140°. α-Хлорида (I) получено 12 *г*, т. кип. 164—168°, а β-хлорида (II) получено 73 *г*, т. кип. 188°: n_D^{20} 1,5094; d_4^{20} 1,7587. Выход монохлоридов (I) и (II) 60%, а на вступивший в реакцию $C_2H_5GeCl_3$ — 84%.

Титрование β-хлорида (II) 0,1 *N* щелочью. К навеске β-хлорида (II) добавлено 20 *мл* метанола и 30 *мл* дистиллированной воды. Титрование 0,1 *N* NaOH с фенолфталеином указывает на то, что помимо трех

атомов хлора у германия оттитровывается также и хлор в алкильной цепи. Аналогично в подобных условиях ведет себя $ClCH_2CH_2SiCl_3$ [23].

Δν (*см*$^{-1}$): 147(5), 160(6), 176(5), 247(5), 281(0), 307(1), 327(1), 353(2), 381(9), 409(10), 437(4ш) 588(4), 659(3ш), 740(4ш), 802(1ш), 1034(1), 1115(1ш), 1174(3), 1261(2), 1303(2ш), 1400(1), 1452(1), 2924(2ш), 2965(3ш), 3006(1).

Хлорметилтрихлоргерман $ClCH_2GeCl_3$(III) и дихлорметилтрихлоргерман $Cl_2CHGeCl_3$(IV)

В приборе, описанном ранее [6], помещено 60 *г* метилтрихлоргермана. Хлорирование длилось до достижения в колбе температуры 150°. Перегонкой на колонке выделено исходного CH_3GeCl_3 7 *г*, т. кип. 110°, хлорметилтрихлорсилана 13 *г*: т. кип. 150—155°; n_D^{20}1,5000; d_4^{20} 1,8910 [литературные данные [24]: т. кип. 60—65° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4989] и 35 *г* дихлорметилтрихлоргермана, т. кип. 168—169°: n_D^{20} 1,5100. Найдено: C 4,48; 4,28; H 0,40; 0,68%. $CHGeCl_5$. Вычислено: C 4,56; H 0,38%.

α-Хлорэтилтриметилгерман $CH_3ClCHGe(CH_3)_3$(V)

К CH_3MgCl, полученному в 0,5 *л* эфира из 14 *г* магния, добавляется 36 *г* α-хлорэтилтрихлоргермана. После 5-часового кипячения содержимое колбы разложено водой. Из органического слоя после его осушки $CaCl_2$ и отгонки эфира выделено на колонке 12 *г* α-хлорида (V), т. кип. 127—128°; n_D^{20} 1,4448; d_4^{20} 1,1552; выход 45%. Найдено: C 33, 22; 33,40; H 7,45; 7,47%. $C_5H_{13}GeCl$. Вычислено C 33,14; H 7,23.

Винилтрихлоргерман $CH_2{=}CHGeCl_3$ (VI)

А. Смесь из 80 *г* β-хлорида (II) и 53 *г* хинолина медленно перегоняется из колбы Вюрца до 210°. Перегонка полученной жидкости на колонке дала 12 *г* $GeCl_4$, т. кип. 83°, и 29 *г* винилтрихлоргермана, т. кип. 128,5° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,6527; выход 42,7%. Найдено C: 11,40; 11,46; H 1,32; 1,36; Ge 34,73; 34,90; Cl 51,46; 51,12 %. $C_2H_3GeCl_3$. Вычислено C: 11,65; H 1,46; Ge 35,24; Cl 51,63%.

Δν (*см*$^{-1}$): 178(5), 280(1), 305(1), 335(6), 346(3ш), 403(10), 429(2ш), 453(3ш), 532(1), 622(3), 1150(1), 1202(2), 1239(2), 1251(4), 1313(1), 1348(1), 1402(4), 1435(1), 1458(1), 1595(3р), 2962(3), 3006(10), 3034(3), 3080(6).

Б. Из колбы Вюрца медленно, так чтобы температура не поднималась выше 130°, перегнано в течение 2 час. 71,3 *г* β-хлорида (II) в присутствии 0,8 *г* хлористого алюминия. Полученный конденсат перегнан на колонке. Получено 26 *г* $GeCl_4$, т. кип. 83—85°. Винилтрихлоргермана выделено всего 8,5 *г*; выход 14%. Остальное — тяжелый остаток.

Винилтриметилгерман $CH_2{=}CHGe(CH_3)_3$ (VII)

К CH_3MgCl, полученному из 25 *г* магния в 0,7 *л* эфира, добавлено 47 *г* винилтрихлоргермана, разбавленного 100 *мл* эфира. После трехсуточного стояния содержимое колбы разложено водой и после обычных обработок из органического слоя на колонке выделено 12 *г* винилтриметилгермана, т. кип. 70,6° (735 *мм*); n_D^{20} 14153; d_4^{20} 0,9970; выход 38%. Кубовые остатки 5,6 *г*.

Тетраэтилстанан $(C_2H_5)_4Sn$ (VIII) и триэтилхлорстанан $(C_2H_5)_3SnCl$(IX)

К C_2H_5MgBr, приготовленному в 1,5 *л* эфира из 121 *г* магния и 600 *г* бромистого этила, добавлено при охлаждении и перемешивании 270 *г* четыреххлористого олова. Образующийся в верхних частях колбы эфи-

рат $SnCl_4$ сбрасывается вниз колбы. На следующий день эфир из колбы отогнан, а нагревание на кипящей водяной бане продолжалось 17 час. с перерывом на ночь. Далее возвращено в колбу 0,5 *л* эфира и содержимое разложено водой. Органический слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя сушится $CaCl_2$ и от него отгоняется эфир. Перегонка на колонке жидкого остатка дает 141 *г* тетраэтилстанана, т. кип. 179,2° (738 *мм*); n_D^{20} 1, 4712; выход 53,5% и 60 *г* триэтилхлорстанана, т. кип. 210—212°; n_D^{20} 1,5034. Литературные данные [25]: т. кип. 209—211°.

Триэтилаллилстанан $(C_2H_5)_3SnCH_2CH{=}CH_2$ (X)

К $CH_2 = CHCHMgBr$, полученному из 100 *г* бромистого аллила и 30 *г* магния в 1 *л* эфира, добавлено 93 *г* триэтилхлорстанана. Далее эфир из колбы отогнан, а остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 16 час. После возвращения в колбу отогнанного эфира, обработки водой и обычных последующих операций, перегонкой под вакуумом выделено 40,5 *г* триэтилаллилстанана с т. кип. 62—65° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,2231; выход 42,5%.

Триметилвинилстанан синтезировался в условиях, аналогичных условиям синтеза триэтилвинилстанана [5], и его свойства соответствуют литературным данным [26].

Определение родановых чисел [27] любезно было проведено Бугорковой, за что выражаем ей искреннюю благодарность.

ВЫВОДЫ

1. На основании полученных данных сделано заключение, что специфическое влияние Cl_3M группы на ход ряда реакций (β-ориентирующий эффект при хлорировании $Cl_3MCH_2CH_3$, склонность к β-распаду Cl_3MCH_2-CH_2Cl, различие в скоростях хлорирования $CH_3 — MCl_3$ и $ClCH_2MCl_3$) значительно возрастает при замене M-кремния на германий.
2. Соединения типа $R_3MCH = CH_2$ присоединяют родан с резко увеличивающейся скоростью при изменении M в следующем порядке $C < Si < < Ge < Sn$, а интенсивность характеристической линии кратной связи в спектрах КРС этих соединений в том же порядке уменьшается.
3. Расстояние (в $см^{-1}$) между полиосимметричной и вырожденной частотами валентных колебаний M — C (где M = Sn, Ge, Si, C) возрастает по геометрической прогрессии ($n = ag^{n-1}$) со знаменателем (g), близким к 2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, Диссертация, М., 1952.
2. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 50.
3. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 85.
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Е. Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1146.
5. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1491.
6. В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 199.
7. Huangchih-Tang, Wang Pao lln, Acta chim. sinica 22, 123 (1956).
8. В. А. Пономаренко и Г. Я. Взенкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 994.

9. Ю. П. Егоров и Е. А. Чернышев, Тр. Львовского ун-та, вып. 3 (8), 390 (1957).
10. W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Analyt. Chem. 22, 1074 (1950).
11. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 310.
12. L. I. Bellamy, J. Chem. Soc. 1955, 4221; 1956, 2753.
13. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 124.
14. F. Stone D. Sejferth, J. Inorg. and Nucl. Chem. 4, 112 (1957).
15. D. P. Crang, J. Chem. Soc. 1954, 332.
16. H. Murata, R. O. Kawara, T. Watase, J. Chem. Phys. 18, 1308 (1950).
17. D. U. Rank, B. D. Saksona, E. R. Shull, Disc. Faraday, Soc. 9, 187 (1950).
18. S. Kape, S. Tannenbaum, J. Organ. Chem. 18, 1750 (1953).
19. K. Francis, J. Chem. Phys. 18, 861 (1950).
20. E. R. Lippincott, M. C. Tobin, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4141 (1953).
21. N. G. Pai, Proc Roy Soc., London 149, 29 (1935).
22. E. I. Rosenbaum, J. Rubin, C. R. Sandberg, J. Chem. Phys. 8, 336 (1940).
23. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 485 (1946).
24 D. Seyferth, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. 77, 907 (1955).
25. К. А. Кочешков, Ж. общ. химии 4, 1359 (1934).
26. D. Seyfert, F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 79, 515 (1957).
27. А. А. Бугоркова, Л. Н. Петрова и В. М. Родионов, Ж. общ. химии 23, 1808 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 8

Б. Н. ДОЛГОВ, Н. Ф. ОРЛОВ и М. Г. ВОРОНКОВ

НОВЫЕ ТИТАНКРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — ТРИАЛКИЛСИЛОКСИГАЛОГЕНТИТАНЫ

Кремнеорганические соединения, содержащие титан, до сего времени почти не были описаны. Только недавно даны обзоры в этой области [15]. Единственное мономерное титанкремнеорганическое соединение — тетракис(триметилсилокси)титан было получено в 1955 г. Инглишем и Зоммером [1] действием триметилсиланола на четыреххлористый титан в присутствии аммиака. Полиорганотитаносилоксаны недавно описаны Андриановым, Ганиной и Хрусталевой [2]. В патентной литературе [3, 4] сообщается о совместном применении полиорганосилоксанов и эфиров ортотитановой кислоты для получения гидрофобных и термостойких покрытий. Ортотитановые эфиры используются как эффективные катализаторы полимеризации полиорганосилоксанов [5—7]. Указывается также на деполимеризующее действие $TiCl_4$ на полидиметилсилоксан [8].

Нами найдено, что при взаимодействии гексаалкилдисилоксанов с четыреххлористым титаном происходит образование триалкилсилоксихлортитанов $(R_3SiO)_nTiCl_{4-n}$ ($n = 1—2$). Эта реакция протекает уже при продолжительном нагревании компонентов с обратным холодильником по схеме:

$$nR_3SiOSiR_3 + TiCl_4 \rightarrow (R_3SiO)_nTiCl_{4-n} + nR_3SiCl.$$
$$n = 1-2$$

Однако наиболее удобным методом синтеза является нагревание гексаалкилдисилоксанов с четыреххлористым титаном в перегонной колбе в присутствии небольших количеств $AlCl_3$. Получающийся при реакции триалкилхлорсилан отгоняется, после чего образовавшийся триалкилсилоксихлортитан выделяется перегонкой в вакууме. При молярном отношении $R_6Si_2O/TiCl_4$, равном единице, основным продуктом реакции является триалкилсилокситрихлортитан. В небольших количествах при этом образуется также бис-(триалкилсилокси) дихлортитан, причем выход его увеличивается с возрастанием величины радикала в гексаалкилдисилоксане. Почти один бис-(триалкилсилокси) дихлортитан можно получить, если проводить реакцию при молярном отношении $R_6Si_2O/$ $/TiCl_4 = 2:1$. Замещение на группу R_3SiO более двух атомов хлора в $TiCl_4$ по вышеприведенной схеме не удается, несмотря на применение большого избытка гексаалкилдисилоксана. Четырехбромистый титан реагирует с гексаалкилдисилоксанами аналогично четыреххлористому, образуя моно- и дитриалкилсилоксипроизводные $(R_3SiO)_nTiBr_{4-n}$ ($n = 1, 2$).

Интересно отметить, что применение в качестве катализатора безводного хлорного железа приводит к полному расщеплению гексаалкилдисилоксана на триалкилхлорсилан, образующийся почти с количественным выходом по схеме:

$$2R_3SiOSiR_3 + TiCl_4 \xrightarrow{FeCl_3} 4R_3SiCl + TiO_2$$

Так, например, при реакции $TiCl_4$ с гексаметилдисилоксаном в молярном отношении 1: 2, выход $(CH)_3SiCl$ достигает 95% от теорет. По аналогич-

ной схеме, но в отсутствие хлорного железа, гексаалкилдисилоксаны реагируют с галогенидами алюминия [9], фосфора [10—12] и бора [13].

При продолжительном нагревании триалкилсилоксихлортитаны самопроизвольно распадаются на R_3SiCl, $TiCl_4$ и, вероятно, TiO_2, при этом количество четыреххлористого титана составляет ~50 мол. % от выделившегося R_3SiCl:

$$2R_3SiOTiCl_3 \rightarrow 2R_3SiCl + 2TiOCl_2$$

$$2TiOCl_2 \rightarrow TiO_2 + TiCl_4$$

Триалкилсилоксихлортитаны изменяются даже при хранении в запаянных ампулах. Так, например, $(CH_3)_3SiOTiCl_3$, полученный в виде бесцветных кристаллов, запаянный в ампулу, уже через 30 мин. изменил свой цвет на светло-желтый, а после хранения в течение 6 месяцев на свету стал серо-коричневым. Препарат, хранившийся в таких же условиях, но в темноте, сохранил светло-желтый цвет. Физические свойства, выходы и данные анализа синтезированных нами новых триалкилсилоксититангалогенидов приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты по синтезу триалкилсилоксититангалогенидов и все операции с ними производились с принятием всех предосторожностей против попадания влаги воздуха. Приводим описание наиболее типичных опытов.

Синтез $(CH_3)_3SiOTiCl_3$. В колбу с елочным дефлегматором, соединенную с прямым холодильником и приемником, помещалось 97,4 *г* (0,6 *М*) гексаметилдисилоксана (т. кип. 100,4°; n_D^{20} 1,3778), 114 *г* (0,6 *М*) $TiCl_4$ (т. кип. 136°) и 2 *г* $AlCl_3$. При этом раствор окрасился в светло-желтый цвет и наблюдалось разогревание. При нагревании в течение 3 час. отогналось 61 *г* (94%) $(CH_3)_3SiCl$ с т. кип. 56—58°. Температура реакционной смеси в колбе достигла 155°. При вакуумной разгонке остатка получены следующие фракции:

Фракция I, т. кип. до 76° (22 *мм*); 15 *г*; фракция II, т. кип. 76—88° (22 *мм*); 97 *г*; фракция III, т. кип. 88—105° (22 *мм*); 10 *г*; фракция IV, т. кип. 105—122° (22 *мм*); 19 *г*.

Фракция I представляет собой смесь $TiCl_4$ и $(CH_3)_3SiOTiCl_3$; фракции II и III при стоянии закристаллизовались и представляют собой $(CH_3)_3SiOTiCl_3$. Выход сырого продукта 73% от теорет. Фракция IV, смесь $(CH_3)_3SiOTiCl_3$ и $[(CH_3)_3SiO]_2TiCl_2$.

При вторичной разгонке фракций II и III выделен триметилсилокситрихлортитан, обладающий константами, указанными в таблице. Найдено*: C 14.58, 14.70; H 3.81; 3.85; Cl 43.50; 43,07; $C_3H_9Cl_3OSiTi$. Вычислено: C 14,79; H 3,73; Cl 43,69%.

Синтез $[(CH_3)_3SiO]_2TiCl_2$. В прибор, описанный выше, помещалось 293 *г* (1.8 *М*) гексаметилдисилоксана, 114 *г* (0,6 *М*) $TiCl_4$ и 3 *г* $AlCl_3$. Смесь нагревалась в течение 40 час. Через 15 и 25 час. после начала нагревания добавлялось по 1 *г* $AlCl_3$. Когда отогналось 128 *г* $(CH_3)_3SiCl$ (98,5%) и 73 *г* непрореагировавшего $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$, температура реакционной смеси достигла 190°. Последующая вакуумная разгонка дала 136 *г* сырого бис-(триметилсилокси)дихлортитана с т. кип. 122—137° (25 *мм*) (76%). В колбе осталось 26 *г* смолы, растворимой в CCl_4 и содержащей титан. Вторичная разгонка дала вещество с константами, указанными в таблице.

Синтез $(CH_3)_3SiOTiBr_3$. Для синтеза взято 63,8 *г* (0,39 М) гексаметилдисилоксана, 144 *г* (0.39 *М*) $TiBr_4$ и 0,8 *г* $AlCl_3$. После нагревания в течение 3 час. отогналось 54 *г* $(CH_3)_3SiBr$ (90,5%), с т. кип. 79—81°. При этом

---

* Анализ произведен Ю. Н. Платоновым.

Таблица

Триалкилсилоксигалогентитаны

Соединение	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Т. пл. в °С	d_4^{20}	Выход в %	Найдено в % Ti		Найдено в % Cl (Br)		Вычислено в % Ti	Вычислено в % Cl (Br)
Триметилсилокситрихлортитан $(CH_3)_3SiOTiCl_3$	82—88 (17)	32—33	—	72,5	20,16	20,37	43,2	43,0	19,67	43,69
Этилдиметилсилокситрихлортитан $C_2H_5(CH_3)_2SiOTiCl_3$	94—98 (17)	—	1,305	46,0	17,9	17,8	41,3	41,6	18,60	41,6
Метилдиэтилсилокситрихлортитан $CH_3(C_2H_5)_2SiOTiCl_3$	122—126 (9)	—	1,217	35,0	18,2	18,4	39,0	38,8	17,64	39,17
Триметилсилокситрибромтитан $(CH_3)_3SiOTiBr_3$	102—104 (10)	32—34	1,807(40°)	96,0	12,9	12,9	63,5	64,1	12,76	63,5
Бис-(триметилсилокси) дихлортитан $[(CH_3)_3SiO]_2TiCl_2$	106—110 (18)	—	1,155	76,0	16,3	16,6	24,1	24,1	16,10	23,84
Бис-(этилдиметилсилокси)дихлортитан $[C_2H_5(CH_3)_2SiO]_2TiCl_2$	114—118 (9)	—	1,111	*	15,1	15,4	22,3		14,13	21,80
Бис-(метилдиэтилсилокси)дихлортитан $[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_2TiCl_2$	127—135 (2)	—	1,068	90,0	13,35	13,38	20,1	20,5	13,56	20,07

* Соединение получено наряду с монозамещенным при молярном отношении $R_6Si_2O : TiCl_4 = 1$.

температура реакционной смеси поднялась до 220°. При разгонке смеси в вакууме получено 148 *г* (100%) триметилсилокситрибромтитана с т. кип. 98—105° (8 *мм*). После вторичной разгонки все вещество закристаллизовалось и имело константы, указанные в таблице.

Расщепление гексаметилдисилоксана четыреххлористым титаном в присутствии хлорного железа

В перегонную колбу помещалось 32,5 *г* (0,2 *M*) гексаметилдисилоксана, 19 *г* (0,1 *M*) $TiCl_4$ и 0,5 *г* безводного $FeCl_3$. В результате медленной перегонки реакционной смеси при 58—60° отогналось 37,6 *г* (86%) триметилхлорсилана. Найдено: Cl 32,5; 32,6%. Вычислено: Cl 32,6%. В колбе осталось твердое вещество, нерастворимое в органических растворителях.

Гидролиз $(CH_3)_3SiOTiCl_3$. В делительную воронку помещалось 17 *г* $(CH_3)_3SiOTiCl_3$ и к нему добавлялось 50 *мл* воды. Смесь встряхивалась в течение 15 мин. Органический слой отделялся, сушился над Na_2SO_4 и перегонялся. Получен гексаметилдисилоксан с т. кип. 99,5—100° (759 *мм*); n_D^{25} 1,3740; d_4^{25} 0,7550. Литературные данные [14]; т. кип. 100,8° (743 *мм*); n_D^{25} 1,3741; d_4^{25} 0,7580.

Термическое расщепление $(CH_3)_3SiOTiCl_3$. В колбу с елочным дефлегматором помещалось 37 *г* (0,15 *M*) $(CH_3)_3SiOTiCl_3$. Колба нагревалась на силоксановой бане в течение 4 час. при 150—155° и оставлена на ночь. В результате фракционированной перегонки при атмосферном давлении выделено 13 *г* (79%) $(CH_3)_3SiCl$ с т. кип. 56—57°; d_4^{20} 0,840 (Найдено: Cl 33,0%. Вычислено: Cl 32,6%) и 12 *г* $TiCl_4$ с т. кип. 134—138°; выход 41,5%: d_4^{20} 1,70.) (Найдено: Ti 25,11; Cl 74,4%. Вычислено: Ti 25,11; Cl 74,7%).

Определение титана производилось путем осаждения

$Ti(OH)_4$ водным раствором аммиака из диоксанового или спиртового раствора вещества. Для этого ампула раздавливалась в стакане с диоксаново-спиртовой смесью, стекло отфильтровывалось, в фильтрат добавлялся NH_4OH, осадок отфильтровывался, промывался 5%-ным NH_4NO_3 и прокаливался при 800°. Содержание хлора определялось титрованием водно-диоксанового раствора навески вещества $AgNO_3$ по Фольгарду.

ВЫВОДЫ

Изучена реакция гексаалкилдисилоксанов с тетрагалогенидами титана. Она приводит к образованию триалкилгалогенсиланов и триалкилсилоксигалогентитанов. Получено 7 соединений типа $(R_3SiO)_nTiX_{4-n}$, где $n = 1,2$, а X = Cl, Br.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
16. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. D. English, L. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc. 77, 170 (1950).
2. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина и Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 798.
3. C. C. Currie, Амер. пат. 2672455 (1954); Chem. Abstrs. 48, 7924 (1954).
4. M. Kronstein, Амер. пат. 2680723 (1954); Chem. Zbl 1955, 6404.
5. R. Sidlow, Chem. Prod. 16, 215 (1953); РЖХим, № 4, 17249 (1954).
6. R. Sidlow, Industr. Finish. 5, 850 (1953).
7. C. Y. Guillissen, A. Gancberg, Бельг. пат. 500963 (1951); Chem. Abstrs. 9080 (1954).
8. B. J. Humphrey, H. H. Wasserman, Амер. пат. 2673843 (1954); Chem. Abstrs. 48, 8580 (1954).
9. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. А. Дмитриева, Докл. АН СССР 84, 959 (1952).
10. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1161 (1946).
11. P. A. McCusker, E. L. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1583 (1953).
12. Е. А. Чернышев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 105, 282 (1955).
13. E. Wiberg, U. Krüerke, Z. Naturforsch. 8в, 610 (1953).
14. H. Freise, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2824 (1953).
15. С. Н. Борисов, Усп. химии, 28, 63 (1959); К. А. Андрианов, Усп. химии, 27, 1257 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

И. Н. НАЗАРОВ, Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ ИЗОПРЕНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

Диеновые конденсации изопрена с несимметричными диенофилами широко исследовались рядом авторов. Однако в большинстве из проведенных работ в образующейся смеси аддуктов было доказано наличие лишь одного из теоретически возможных структурных изомеров — пара-аддукта (I).

(I) ← H_3C-изопрен + X-диенофил → (II)

Выделить второй структурный изомер — мета-аддукт (II) — удалось лишь в немногих случаях. Так, в 1948 г. Петров и Сапожников [1] обнаружили в аддуктах изопрена с нитрилом акриловой кислоты ~20% мета-изомера, структура которого доказана не была. В 1949 г. Альдер и Фогт [2] при изучении конденсации изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты доказали наличие ~18% мета-изомера в смеси аддуктов; небольшие количества мета-изомера были обнаружены этими авторами также в аддуктах с метилвинилкетоном. Позднее различные количества мета-изомера были обнаружены в аддуктах изопрена с фенилмалеиновым ангидридом [3], этиловыми эфирами метакриловой [4] и α-этилакриловой [5] кислот, акролеином [6], а также стиролом [7] и инденом [8]. В предыдущих работах нашей лаборатории мета-изомер был выделен из аддуктов изопрена с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот [9], а также с 1-метил-Δ^1-циклогексеноном [10].

Таким образом, проведенными до настоящего времени работами показано, что при конденсации изопрена с несимметричными диенофилами образуются оба возможных структурных изомера (I) и (II). В то же время полученные результаты не дают представления о влиянии условий опыта и строения диенофилов на соотношение структурных изомеров. С целью систематического изучения структурной направленности диеновых конденсаций изопрена нами было исследовано влияние на нее трех факторов: температуры реакции, объема заместителя в α-положении диенофила и природы активирующей группы в диенофиле.

В одной из предыдущих работ [11] было показано, что соотношение структурных изомеров при димеризации изопрена, идущей по общей схеме диенового синтеза, резко меняется в зависимости от температуры реакции. Представляло интерес проверить, имеет ли место подобная зависимость при диеновых конденсациях изопрена. Для этого нами были проведены конденсации изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты* при тем-

---

* В нашей лаборатории уже изучались [9] конденсации изопрена с метиловыми эфирами акриловой (при 100°) и метакриловой (при 220°) кислот. Поскольку основной задачей предыдущей работы являлось доказательство наличия структурных изомеров, то соотношение их было определено лишь приблизительно, и поэтому конденсации были повторены.

пературах 20, 120, 200 и 400°. Конденсация при 400° проводилась в проточной системе, а при остальных температурах — в ампулах.

Общая методика установления состава аддуктов состояла в дегидрировании их в эфиры (V) и (VI), при щелочном омылении которых были получены пара- и метатолуиловые кислоты. Окисление последних хромовым ангидридом дало смесь фталевых кислот, разделявшуюся через бариевые соли [9]. Соотношение полученных при этом терефталевой и изофталевой кислот соответствовало содержанию пара- и метаизомеров (III) и (IV) в исходной смеси аддуктов (схема А).

В случае конденсации при 200° соотношение изомеров было определено также несколько иным путем (схема Б). Омыление аддуктов привело к смеси кислот (VII) и (VIII), из которой вымораживанием отделялась твердая пара-кислота (VII). Жидкий остаток, содержащий преимущественно мета-кислоту (VIII), этерифицировался, дегидрировался над палладием на угле и омылялся. При этом были получены пара- и метатолуиловые кислоты, подвергавшиеся обработке, аналогичной предыдущему методу. По обоим методам были получены аналогичные результаты (разница в соотношении изомеров ~ 2%). Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Конденсация изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при различных температурах

Температура опыта в °C	Продолжительность опыта	Выход смеси аддуктов в %	Соотношение пара- и мета-аддуктов
20	7 месяцев	54	5.4 : 1
120	6 час.	74	3.5 : 1
200	2 »	84	2.0 : 1
400	Проточная система	18	1.4 : 1

Данные табл. 1 показывают, что повышение температуры диеновой конденсации изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты приводит к значительному увеличению содержания мета-изомера в смеси аддуктов; аналогичное явление наблюдалось нами ранее [12] при конденсации того же диенофила с 2-фенилбутадиеном. На основании этих примеров можно считать, что такая температурная зависимость характерна для диенового синтеза. Интересно отметить, что при димеризации изопрена [11] имеет место обратная зависимость структурной направленности от температуры. При низких температурах образовывались преимущественно димеры мета-, а при высоких — пара-ориентации, т. е. с ростом температуры увеличивалось содержание в смеси пара-изомеров.

Для изучения влияния объема заместителей в диенофиле на структурную направленность диенового синтеза нами были проведены конденсации изопрена с эфирами акриловых кислот, имеющих различные заместители в α-положении. Конденсация изопрена с метиловым эфиром метакриловой кислоты (200°) привела с выходом 66% к смеси аддуктов (IX) и (X)

(IX) (XI) (X) (XII)

Омыление аддуктов дало кислоты (XI) и (XII), при декарбоксилировании и дегидрировании которых над палладием на угле были получены пара- и мета-ксилолы, окисленные хромовым ангидридом в смесь фталевых кислот. Состав последней, определенный разделением через бариевые соли, отвечает соотношению терефталевой и изофталевой кислот 2,5 : 1. Состав смеси аддуктов был также определен несколько иным путем. Из продуктов омыления (XI) и (XII) вымораживанием был выделен твердый пара-изомер (XI). Жидкий остаток, содержащий преимущественно мета-изомер (XII), подвергался обработке, аналогичной предыдущему методу. Количество полученных фталевых кислот, с учетом ранее выделенного (XI), отвечает соотношению пара- и мета-аддуктов 2,7: 1.

При конденсации изопрена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты (200°) с выходом 43% была получена смесь аддуктов (XIII) и (XIV) *

(XIII) (XV) (XIV) (XVI)

Омылением аддуктов были получены кислоты (XV) и (XVI), дегидрирование которых над палладием на угле и окисление образующихся пара- и мета-цимолов хромовым ангидридом привело к смеси терефталевой и изофталевой кислот в соотношении 4,2 : 1.

Таким образом, при конденсации с изопреном последовательная замена водорода в α-положении акрилового эфира на метильную и изопропильную группы снижает содержание мета-изомера при одновременном снижении общего выхода аддуктов (табл. 2).

* При конденсации изопрена в тех же условиях с этиловым эфиром α-трет. бутилакриловой кислоты (получен согласно [13]), было выделено лишь 3—5% загрязненного аддукта, строение которого установить не удалось.

Влияние природы активирующей группы в диенофиле на соотношение структурных изомеров изучалось нами на примере конденсаций изопрена с акриловой кислотой, нитрилом акриловой кислоты и акролеином. Конденсация изопрена с акриловой кислотой в растворе бензола при 200° дала с выходом 80% смесь аддуктов (VII) и (VIII)

(VII) —3 стадии→ ... ; (VIII) —3 стадии→ ...

Этерификация, дегидрирование и омыление аддуктов привели к пара- и метатолуиловым кислотам, окислением которых хромовым ангидридом была получена смесь фталевых кислот. Результаты разделения последней через бариевые соли отвечают соотношению пара-(VII) и мета-(VIII) аддуктов 1,9 : 1.

При конденсации изопрена с нитрилом акриловой кислоты (200°) с выходом 89% получена смесь циклических нитрилов (XVII) и (XVIII).

(XVII) (XVIII)

При дегидрировании аддуктов над палладием на угле была получена смесь нитрилов толуиловых кислот, омыление которой с последующим окислением хромовым ангидридом дало смесь фталевых кислот. Состав последней отвечает соотношению пара-(XVII) и мета-(XVIII) аддуктов в исходной смеси 2,2 : 1.

Конденсация изопрена с акролеином при 200° привела с выходом 88% к смеси аддуктов (XIX) и (XX), состав которой был установлен по схеме

(XIX) (XXI) (XX) (XXII)

Таблица 2

Диеновые конденсации изопрена с эфирами замещенных акриловых кислот

Диенофил	Условия опыта: температура в °C	Условия опыта: время в часах	Выход аддуктов в %	Соотношение пара- и мета-аддуктов
$CH_2=CH-CO_2CH_3$	200	2	84	2,0:1
$CH_2=C(CH_3)-CO_2CH_3$	200	2	66	2,5:1
$CH_2=C(CH(CH_3)_2)-CO_2CH_3$	200	15	43	4,2:1

Таблица 3

Диеновые конденсации изопрена с диенофилами, имеющими различные активирующие группы

Диенофил	Условия опыта: температура в °C	Условия опыта: время в часах	Выход смеси аддуктов в %	Соотношение пара- и мета-аддуктов
$CH_2=CHCO_2CH_3$	200	2	84	2:2
$CH_2=CHCOOH$	200	2	80	1,9:1
$CH_2=CHCN$	200	2	89	2,2:1
$CH_2=CHCHO$	200	2	88	1,8:1

Гидрирование аддуктов со скелетным никелевым катализатором дало смесь спиртов (XXI) и (XXII), которая дегидрировалась над палладием на угле. Окисление продуктов дегидрирования хромовым ангидридом привело к смеси фталевых кислот, разделенной через бариевые соли. По результатам разделения исходная смесь аддуктов содержит пара-(XIX) и мета-(XX) изомеры в соотношении 1,8 : 1. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают отсутствие существенного различия в структурной направленности при конденсации изопрена с диенофилами, имеющими активирующие группы — CO_2CH_3, — CO_2H, — CN, — CHO. Во всех исследованных случаях отношение пара- и мета-изомеров в смеси аддуктов равно 2 : 1 при температуре конденсации 200°. Следует отметить, что все эти заместители имеют близкие электронные и стерические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав исходной смеси аддуктов определялся переводом ее через ряд стадий в смесь терефталевой и изофталевой кислот, соотношение которых соответствует содержанию пара- и мета-аддуктов в исходной смеси. Для окисления нами применялся раствор хромового ангидрида, полученный растворением 100 *г* хромового ангидрида в смеси 300 *мл* уксусной кислоты, 300 *мл* воды и 100 *мл* концентрированной серной кислоты. Окисляемое вещество нагревалось при кипении с 1,5-кратным избытком этого раствора в течение часа; после стояния в течение 10—12 час. выпавшая смесь фталевых кислот отфильтровывалась и промывалась на фильтре холодной дистиллированной водой. Разделение смесей терефталевой и изофталевой кислот через бариевые соли [9] и омыление аддуктов метанольным раствором едкого натра [12] проводились по методикам, описанным в предыдущих сообщениях. Терефталевая и изофталевая кислоты идентифицировались пробой смешения их диметиловых эфиров с заведомыми образцами.

Конденсация изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при 20°. 34 *г* изопрена, 43 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона выдерживались в запаянной стеклянной ампуле при комнатной температуре (20°) в течение 7 месяцев. Непрореагировавшие диен и диенофил отгонялись в вакууме при комнатной температуре; при разгонке остатка получено 41,5 *г* (выход 54%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип.

85—88° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4640. По литературным данным [9]: т. кип. 86° (12 *мм*); n_D^{23}1,4610.

Состав смеси (III) и (IV) был установлен по общей методике. 26 *г* аддуктов дегидрировались многократным пропусканием над 20%-ным палладием на угле при 340—350°. Получено 20,5 *г* (выход 81%) смеси продуктов дегидрирования (V) и (VI) с n_D^{18} 1,5050, омыление которой по обычной методике [12] дало 13,6 *г* (выход 73%) смеси пара- и метатолуиловых кислот. При окислении этих кислот хромовым ангидридом было получено 13,4 *г* (выход 81%) смеси фталевых кислот, разделение которой через бариевые соли [9] дало 9,8 *г* терефталевой кислоты и 1,81 *г* изофталевой кислоты (соотношение 5,4 : 1).

Конденсация изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при 120°. 20 *г* изопрена, 30 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 120° в течение 6 час. После разгонки в вакууме получено 33, 5 *г* (выход 74%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 90—92° (20 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4660.

Состав смеси был установлен по общей методике. При дегидрировании 23 *г* аддуктов над палладием на угле было получено 18,5 *г* (выход 82%) эфиров (V) и (VI), омыление которых дало 13 *г* (выход 78%) смеси толуиловых кислот. Окисление последней хромовым ангидридом дало 12,5 *г* (выход 79%) смеси фталевых кислот, при разделении которой через бариевые соли было получено 8,1 *г* терефталевой и 2,12 *г* изофталевой кислоты (соотношение 3,8 : 1).

Конденсация изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при 200°. 47,5 *г* изопрена, 60 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме получено 90,5 *г* (выход 84%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 88—90° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4655. Состав смеси (III) и (IV) был установлен двумя путями.

А. При дегидрировании 34 *г* аддуктов над палладием на угле было получено 30 *г* (выход 89%) смеси эфиров (V) и (VI), омыление которой дало 21,7 *г* (выход 80%) пара- и метатолуиловых кислот. Окисление последних хромовым ангидридом дало 21,8 *г* (выход 82%) фталевых кислот, при разделении которых через бариевые соли было получено 13,3 *г* терефталевой и 6,63 *г* изофталевой кислоты (соотношение 2 : 1).

Б. При омылении 60 *г* аддуктов было получено 49 *г* (выход 90%) кислот (VII) и (VIII) с т. кип. 170—175° (75 *мм*). Вымораживанием из смеси было выделено 27,2 *г* твердой пара-кислоты (VII) с т. пл. 83—84° и 21 *г* жидкого остатка, содержащего преимущественно мета-кислоту (VIII).

18 *г* жидкого остатка этерифицировались кипячением в метаноле в присутствии каталитических количеств соляной кислоты в течение 3 час. Полученный эфир дегидрировался над 20%-ным палладием на угле при 340°; омыление продуктов дегидрирования дало 12,1 *г* (выход 68%) смеси толуиловых кислот. Окисление последней хромовым ангидридом дало 11,7 *г* (выход 79%) фталевых кислот, разделением которых через бариевые соли было получено 3,0 *г* (28 %) терефталевой и 7,9 *г* (72%) изофталевой кислоты. С учетом ранее выделенного (VII) соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 2,2 : 1.

Конденсация изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при 400°. Смесь 68 *г* изопрена и 172 *г* метилового эфира акриловой кислоты (молярное отношение 1 : 2) пропускалась со скоростью 2 *мл/мин* через обогреваемую в электрической печи пирексовую трубку (20 × 600 *мм*) при 400°. После разгонки продуктов реакции в вакууме было получено 28 *г* (выход 18 %) смеси аддуктов (III) и (IV), с т. кип. 90—93° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4642.

Состав смеси был установлен по общей методике. Дегидрирование 28 *г* аддуктов над палладием на угле дало 24,2 *г* (выход 88%) смеси эфи-

ров (V) и (VI). При омылении ее было получено 17,5 *г* (выход 80%) смеси толуиловых кислот, окисление которой хромовым ангидридом дало 16,7 *г* (выход 78%) фталевых кислот. Разделением последней через бариевые соли было получено 8,7 *г* терефталевой и 6,1 *г* изофталевой кислоты (соотношение 1,4 : 1).

Конденсация изопрена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 47,5 *г* изопрена, 70 *г* метилового эфира метакриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме получено 77 *г* (выход 66%) смеси аддуктов (IX) и (X) с т. кип. 92—94° (12 *мм*); n_D^{18} 1,4620. По литературным данным [9]: т. кип. 80,5° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4595.

Омыление 120 *г* аддуктов дало 93,5 *г* (выход 85%) смеси кислот (XI) и (XII), состав которой был установлен двумя путями.

А. 35 *г* смеси кислот (XI) и (XII) декарбоксилировались и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 19,7 *г* (выход 82%) смеси пара-и метаксилолов с n_D^{18} 1,4967, окисление которой хромовым ангидридом дало 23,4 *г* (выход 76%) фталевых кислот. При разделении последних через бариевые соли было получено 14,9 *г* терефталевой и 5,95 *г* изофталевой кислоты (соотношение 2,5 : 1).

Б. Вымораживанием из 55 *г* смеси (XI) и (XII) было выделено 32,2 *г* твердой пара-кислоты (XI) с т. пл. 62—63° и 21,2 *г* жидкого остатка, содержащего преимущественно мета-кислоту (XII).

15 *г* жидкого остатка декарбоксилировались и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 8 *г* (выход 78%) пара- и метаксилолов, окисление которых хромовым ангидридом дало 9,1 *г* (выход 73%) смеси фталевых кислот. Разделением последней через бариевые соли было выделено 2 *г* (25%) терефталевой и 5,9 *г* (75%) изофталевой кислоты. С учетом ранее выделенного (XI), соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 2,7 : 1.

Синтез этилового эфира α-изопропилакриловой кислоты. К 255 *г* диэтилового эфира изопропилмалоновой кислоты (1,2 *M*) при перемешивании добавлено 347 *мл* 3,46 *N* раствора едкого натра в метаноле. После стояния в течение 12 час. метанол отогнан в вакууме, остаток растворен в 200 *мл* воды и экстракцией эфиром удален непрореагировавший исходный продукт. К водному слою добавлена концентрированная соляная кислота до кислой реакции (на лакмус), и выделившийся полуэфир изопропилмалоновой кислоты проэкстрагирован эфиром. После отгонки эфира в вакууме получено 170 *г* (выход 81%) сырого полуэфира.

Смесь 170 *г* полуэфира изопропиламалоновой кислоты, 73 *г* диэтиламина и 130 *мл* 30%-ного формалина нагревалась при кипении в течение 3 час. Охлажденная смесь подкислялась соляной кислотой (1 : 3), выделившийся органический слой отделялся и к нему прибавлялся эфирный экстракт (2150 *мл*) водного слоя. После разгонки было получено 80 *г* (выход 57%) этилового эфира α-изопропилакриловой кислоты с т. кип. 147—151°/; n_D^{20} 1,4183. По литературным данным [4]: т. кип. 149—152°; n_D^{20} 1,4210. При окислении этого эфира щелочным перманганатом калия была получена с выходом 42% изомасляная кислота, парабромфенациловый эфир которой с т. пл. 70—71° не дал депрессии с заведомым образцом.

Конденсация изопрена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты. 20 *г* изопрена, 30 *г* этилового эфира α-изопропилакриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 15 час. После разгонки в вакууме получено 19 *г* (выход 43%) смеси аддуктов (XIII) и (XIV) с т. кип. 105—108° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4676. Найдено: C 73,96; 74,07; H 10,35; 10,37%. $C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено: C 74,22; H 10,47%.

28,6 *г* аддуктов омылены 25-часовым кипячением с избытком 20%-ного раствора едкого кали в этаноле. Получено 21,8 *г* (выход 88%) смеси кислот (XV) и (XVI), которая без перегонки декарбоксилировалась и дегидриро-

валась над 20%-ным палладием на угле при 340—350°. Выделено 12,1 *г* (выход 76%) пара- и метацимолов с n_D^{20} 1,4921, окисление которых хромовым ангидридом дало 12 *г* (выход 80%) смеси фталевых кислот. Разделением последней через бариевые соли было получено 8,0 *г* терефталевой и 1,92 *г* изофталевой кислоты (соотношение 4,2 : 1).

Конденсация изопрена с акриловой кислотой. 27 *г* изопрена, 30 *г* акриловой кислоты, 60 *мл* бензола и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 2 час. После отгонки бензола остаток разгонялся в вакууме. Получено 45 *г* (выход 80%) смеси аддуктов (VII) и (VIII) с т. кип. 140—145° (15 *мм*). По литературным данным [15]: т. кип. 129° (10 *мм*).

45 *г* аддуктов этерифицировались 5-часовым кипячением в метаноле с добавкой 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Получено 46 *г* (выход 93%) смеси эфиров (III) и (IV) с т. кип. 89—92° (20 *мм*).

30 *г* смеси эфиров (III) и (IV) дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 25,6 *г* (выход 88%) эфиров толуиловых кислот, омыление которых дало 20,6 *г* (выход 89%) пара- и метатолуиловых кислот. Окислением последних хромовым ангидридом было получено 20,3 *г* (выход 81%) смеси фталевых кислот, разделение которой через бариевые соли дало 11,9 *г* терефталевой и 6,15 *г* изофталевой кислоты (соотношение 1,9 : 1).

Конденсация изопрена с нитрилом акриловой кислоты. 47,5 *г* изопрена, 30 *г* нитрила акриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме получено 69 *г* (выход 89%) смеси аддуктов (XVII) и (XVIII) с т. кип. 102—104° (25 *мм*); n_D^{15} 1,4752. По литературным данным [1]: т. кип. 94—95° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4738.

20 *г* аддуктов дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 340—360°. Получено 17,7 *г* (выход 91%) смеси нитрилов пара- и метатолуиловых кислот, омыление которой кипячением в течение 10 час. с избытком 10%-ного водного раствора едкого кали дало 16,6 *г* (выход 81%) пара- и метатолуиловых кислот. При окислении последних хромовым ангидридом было получено 16 *г* (выход 79%) фталевых кислот, разделение которых через бариевые соли дало 10,8 *г* терефталевой и 4,9 *г* изофталевой кислоты (соотношение 2,2 : 1).

Конденсация изопрена с акролеином. 22 *г* изопрена, 18 *г* акролеина и 0,5 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме было получено 35 *г* (выход 88%) смеси аддуктов (XIX) и (XX) с т. кип. 82—84° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4740. По литературным данным [16]: т. кип. 73,5—74,5° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4732.

25 *г* аддуктов в 50 *мл* бензола гидрировались в автоклаве с 10 *г* скелетного никелевого катализатора при 100° и начальном давлении водорода 100 *атм*. При разгонке в вакууме было получено 23 *г* (выход 90%) смеси (XXI) и (XXII) с т. кип. 115—177° (45 *мм*); n_D^{20} 1,4622.

При дегидрировании 15 *г* смеси (XXI) и (XXII) над 20%-ным палладием на угле при 340° было получено 11,5 *г* (выход 80%) продуктов дегидрирования; реакция сопровождается частичной дегидратацией продуктов. 11,5 *г* продуктов дегидрирования окислялись хромовым ангидридом. Получено 13,0 *г* (выход 82%) фталевых кислот, разделение которых через бариевые соли дало 7,6 *г* терефталевой и 4,15 *г* изофталевой кислоты (соотношение 1,8 : 1).

ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы диеновые конденсации изопрена с несимметричными диенофилами.

2. На примере диеновой конденсации изопрена с метиловым эфиром акриловой кислоты при различных температурах показано, что количество

мета-изомера в образующейся смеси аддуктов возрастает с повышением температуры реакции.

3. На примере диеновых конденсаций изопрена с эфирами акриловой, метакриловой и α-изопропилакриловой кислот показано, что увеличение объема заместителя в α-положении диенофила ведет к снижению содержания мета-изомера в смеси аддуктов.

4. Диеновые конденсации изопрена с акриловой кислотой, ее метиловым эфиром и нитрилом, а также с акролеином привели к образованию смесей аддуктов с примерно одинаковым соотношением структурных изомеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров и А. Ф. Сапожников, Ж. общ. химии 18, 424 (1948).
2. K. Alder, W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 564, 109 (1949).
3. L. E. Miller, D. J. Mann, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1484 (1950).
4. J. Meinwald, H. C. Hwang, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2910 (1957).
5. R. Pummerer, F. Aldebert, H. Sperber, Liebigs Ann. 583, 191 (1953).
6. А. А. Петров и Н. П. Сопов, Ж. общ. химии 27, 1795 (1957).
7. J. S. Meek, R. T. Merrow, S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2667 (1952).
8. E. D. Bergmann, Bull. Res. Council Israel 5A, 147 (1956); Chem. Abstrs 50, 15493 (1956).
9. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955).
10. И. Н. Назаров и Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 480.
11. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 307 (1955).
12. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1270.
13. J. W. C. Crawford, J. Chem. Soc. 1953, 2658.
14. В. П. Гольмов и Н. М. Афанасьев, Ж. общ. химии 22, 1953 (1952).
15. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. X. Werber, J. Amer. Chem. Soc. 76, 609 (1954).
16. А. А. Петров и Н. П. Сопов, Ж. общ. химии 22, 591 (1952)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Ал. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, А. Л. ЦЕДИЛИНА, Н. А. НЕЧИТАЙЛО, П. И. САНИН и *Е. А. НИКИТСКАЯ*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ СОСТАВА C_{12}—C_{16}

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны свойства монометилзамещенных алканов состава C_{12} — C_{16}. Настоящая работа посвящена синтезу и свойствам некоторых диметилзамещенных алканов этой области.

Свойства синтезированных нами углеводородов, а также способы их получения приведены в табл. 1. Наиболее интересными являются свойства данных углеводородов при низких температурах. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, большинство углеводородов данного структурного типа при охлаждении кристаллизуется, однако такие алканы, как 2,4-диметилдекан и 3,5-диметилдодекан, застывают в виде стекол при значительно более низких температурах, чем их изомеры или близлежащие гомологи.

Таблица 1

Свойства и способы получения углеводородов

Углеводород	Брутто-формула	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Температура кристаллизации (застывания) в °C	Способ получения
2,4-Диметилдекан *	$C_{12}H_{26}$	87 (17,5)	1,4195	0,7468	—90**	Из магнийбромгексила и метилизобутилкетона
2,4-Диметилундекан*	$C_{13}H_{28}$	97,5 (12)	1,4239	0,7582	—71,2	Из магнийбромгептила и метилизобутилкетона
2,4-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	115 (13)	1,4272	0,7614	—58,7	Из магнийбромоктила и метилизобутилкетона
2,4-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	140 (21,5)	1,4303	0,7671	—45,5	Из магнийбромнонила и метилизобутилкетона
2,4-Диметилтетрадекан *	$C_{16}H_{34}$**	145 (15)	1,4331	0,7718	—37,1	Из магнийбромдецила и метилизобутилкетона
2,3-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	96 (18)	1,4239	0,7554	—76,6	Из магнийбромгептила и метилизопропилкетона
2,3-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	118,5 (12)	1,4314	0,7693	—50,6	Из магнийбромнонила и метилизопропилкетона
2,5-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	85,5 (15)	1,4197	0,7470	—61,9	Из магнийбромизоамила и метиламилкетона
3,5-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	119 (20)	1,4292	0,7658	—90**	Из магнийбромгептила и 3-метилгексан (5)-она

* Углеводороды недавно синтезированы и описаны в работе [2].
** Углеводороды, застывающие в виде стекол.

В связи с этим следует несколько подробнее остановиться на возможных причинах стеклования алканов, а также на связи этого явления со структурой исследуемых углеводородов. В известной монографии Россини, Мейра и Стрейфа [3] стеклование углеводородов связывается с особенностями их строения. Аналогичные попытки объяснения этого явления делались и ранее в работах Петрова [4].

Хотя само по себе влияние такого фактора, как строение, достаточно велико, все же, на наш взгляд, стеклование углеводородов нельзя однозначно связывать только со строением последних. Так, например, известно, что в ряду 3-метилалканов 3-метилпентан и 3-метилгексан застывают в виде стекол, в то время как более высокомолекулярные углеводороды того же строения (3-метилгептан, 3-метилоктан и т. д.) при охлаждении кристаллизуются. В ряду 2,3-диметилалканов низкомолекулярные гомологи состава C_7— C_{10} также застывают в виде стекол в то время как по данным настоящей работы 2,3-диметилдекан и 2,3-диметилдодекан кристаллизуются. То же самое наблюдается и в ряду 2,4-диметилалканов, причем количество таких примеров можно умножить. Создается впечатление, что при достаточно большом молекулярном весе парафиновые углеводороды любой структурной формы или, правильнее, любого гомологического ряда, будут обладать способностью к кристаллизации*.

Так как одной из вероятных причин стеклования органических соединений является значительная вязкость последних при достаточно низких температурах [5], то мы провели исследование вязкостно-температурных свойств двух додеканов (стеклующегося и кристаллизующегося) в широком интервале температур. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значение вязкостей в сантипуазах для 5-метилундекана (кристаллизуется при —67,5°) и 2,4-диметилдекана (стеклуется при —90°)

Углеводород	Температура в °C						
	100	50	20	0	—20	—40	—60
5-Метилундекан	0,536	0,870	1,41	2,04	3,54	7,95	—29,6
2,4-Диметилдекан	0,478	0,795	1,26	1,78	3,16	6,75	—24,0

Из данных табл. 2 прежде всего заслуживает быть отмеченным отсутствие каких-либо аномальных значений вязкости при низких температурах для стеклующихся углеводородов, что хорошо согласуется с общим положением о незначительном влиянии строения на вязкостно-температурные свойства алканов. С другой стороны, по данным той же табл. 2 хорошо заметны те относительно большие значения вязкостей, которыми обладают разветвленные алканы при низких температурах. Отсюда становится понятным отмеченное выше влияние молекулярного веса алканов на их способность к кристаллизации, так как уже столь небольшое увеличение молекулярного веса, как переход к следующему гомологу, повышает абсолютное значение температуры кристаллизации, в среднем на 10—12°** (для алканов состава C_6 — H_{16}). Не следует, однако, считать, что то или иное значение вязкости является уже достаточным критерием для отнесения данного углеводорода к категории стеклующихся или кристаллизующихся.

Как уже указывалось выше, влияние строения углеводородов на способность к кристаллизации достаточно велико, хотя бы потому, что среди углеводородов равного молекулярного веса сильно разветвленные изомеры застывают при значительно более низких температурах, а следова-

* Под гомологическими рядами здесь, так же как и в предыдущей работе [1], мы подразумеваем группы углеводородов, характерные общим структурным признакам (например ряд 2,3-диметилалканов, 2,4-диметилалканов и т. д.).

** Некоторое увеличение вязкости, наблюдаемое при переходе от низшего гомолога к высшему, значительно меньше, чем возрастание вязкости, связанное с охлаждением углеводородов на вышеуказанные 10—12°, особенно в температурной области, лежащей ниже —50°.

тельно и в области значительно большей вязкости. Однако влияние строения на способность к кристаллизации, по-видимому, этим не ограничивается. Особенности строения углеводородов, несомненно, влияют также и на легкость образования кристаллической решетки последних. Наиболее легко кристаллизуются н. алканы. Ближе всего к н. алканам примыкают 2-метилалканы. Далее следуют монометилзамещенные алканы с иными положениями боковых метильных групп, диметилзамещенные алканы и алканы более разветвленного строения. По тем же соображениям среди алканов любого строения симметричные структуры обладают значительно лучшей способностью к кристаллизации, чем их близлежащие гомологи. Этим обстоятельством, в частности, можно объяснить кристаллизацию столь низкозастывающих углеводородов, как 2,3-диметилбутан и 2,4-диметилпентан, в то время как близлежащие гомологи последних при охлаждении застывают в виде стекол.

Как видно из всего изложенного, влияние структуры и молекулярного веса на способность алканов к кристаллизации достаточно сложно. Поэтому правильнее всего, по-видимому, рассматривать способность к стеклованию или к кристаллизации лучше всего для углеводородов одинакового строения, т. е. для углеводородов данного гомологического ряда, например для 2-метилалканов, 2,4-диметилалканов и т. д. В этом случае можно установить и те значения вязкостей и тот молекулярный вес, при котором кристаллизация углеводородов данного структурного типа является еще возможной. Действительно, при таком рассмотрении для каждого гомологического ряда удается четко разграничить стеклующиеся и кристаллизующиеся углеводороды, что и было, в частности, сделано нами в начале этой статьи. Более того, обычно в каждом гомологическом ряду можно найти углеводороды, кристаллизация которых протекает очень медленно и может быть вызвана только длительным переохлаждением исследуемого образца. В нашей работе такими свойствами обладали 2,3-диметилдекан и 2,4-диметилундекан — углеводороды, находящиеся (для своих гомологических рядов) на границах между стеклующимися и кристаллизующимися образцами.

Высказанные здесь соображения о причинах и закономерностях кристаллизации и стеклования алканов не являются окончательными и бесспорными. Еще многое в этой области остается неясным. Несомненно только, что подробное изучение вязкостно-температурных характеристик индивидуальных углеводородов различного строения во многом поможет уточнить причины такого интересного явления, как стеклование.

Условия синтеза и очистка углеводородов описаны нами ранее, в статье, посвященной синтезу монометилалканов [1]. Чистота полученных препаратов (кристаллизующихся) 97—98%. Что касается стеклующихся образцов, то, принимая во внимание идентичность путей синтеза и очистки, у нас нет оснований предполагать меньшую чистоту этих углеводородов. Определение температур кристаллизации проводилось при помощи автоматической записи на пирометре Курнакова. Подробности этих определений также описаны в предыдущей статье. Здесь следует отметить, что только применение термопар и автоматической записи, а также в ряде случаев предварительное сильное и длительное переохлаждение исследуемого образца может с достоверностью решить вопрос о способности того или иного углеводорода к стеклованию. Часто применяемые методики определения температуры кристаллизации при помощи термометра (в том числе и стандартная методика определения температуры застывания нефтепродуктов) могут привести к ошибочным заключениям о стекловании того или иного углеводорода. Так, в нашем случае трудно кристаллизующиеся 2,3-диметилдекан и 2,4-диметилундекан были при предварительном испытании (при помощи термометра) отнесены к категории стеклующихся. И лишь длительное переохлаждение, а также применение автоматической записи и дифференциальной термопары позволило обнаружить кри-

сталлизацию этих алканов. Есть основания полагать, что аналогичные случаи встречались и ранее, поэтому к имеющимся в литературе сведениям о стекловании того или иного алкана надо подходить весьма осторожно. По-видимому, полностью достоверны, в этом отношении, только стеклующиеся алканы, описанные в цитированной выше монографии Россини [3].

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез и описаны свойства девяти диметилзамещенных алканов состава C_{12} — C_{16}.

2. Высказаны соображения о причинах стеклования парафиновых углеводородов и о связи этого явления со строением и молекулярным весом последних.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
10. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, Н. А. Нечитайло и А. Л. Цедилина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1091.
2. А. Д. Петров и В. М. Мелихин, Ж. общ. химии 25, 1327 (1955).
3. Ф. Россини, Б. Мейер и А. Стрейф, Химия углеводородов нефти, Гостоптехиздат, 1957.
4. А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1947.
5. С. Р. Сергиенко, Ю. А. Бедов и Л. В. Ратникова, Докл. АН СССР 102, 101 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

С. ЛАНДА, О. ВЕЙЗЕР, Е. П. КАПЛАН, ГАО-ЧИН-ЛАН и А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В ряде исследований [1—4] было показано, что гидрирование кислородсодержащих соединений в присутствии молибдендисульфида или вольфрамдисульфида является быстрым и надежным методом получения индивидуальных углеводородов. Однако в приведенных работах изучались преимущественно соединения с относительно мало разветвленным углеродным скелетом, которые приводили к образованию с почти количественным выходом углеводородов того же строения, что и у исходных кислородсодержащих соединений. Лишь в единичных случаях выходы углеводородов были низкими, причем это не могло быть объяснено потерями опытов. Так, например, в случае типичного малоустойчивого в термическом отношении диацетонового спирта, выход 2-метилпентана не превышал 12% [3], равным образом в случае таких соединений с высокоразветвленной цепью, как: пинакон, пинаколин, пинаколиновый спирт, метиловый эфир пивалиновой кислоты, неопентиловый спирт, выходы соответственных углеводородов были более низкими и имело место также и изменение углеродного скелета [4].

То обстоятельство, что до сих пор так мало было синтезировано высокомолекулярных углеводородов с двумя изопропильными и особенно двумя третичнобутильными группами у одного углеродного атома [5], очевидно объясняется трудной доступностью исходных кислородсодержащих соединений. В самом деле, в ряде работ [6—8] было показано, что взаимодействие эфиров кислот с $\mathrm{MgX-C(C)_2-C}$ и $\mathrm{MgX-CH(C)_2}$ не приводит к образованию третичных спиртов и двутретичных гликолей (в случае эфиров двуосновных кислот.) Реакции здесь протекают аномально, например по схемам:

$$\mathrm{R-COOR_1 + 2MgX-\underset{C}{\overset{C}{|}}C-C \rightarrow}$$

$$\mathrm{\rightarrow R-CO-R + CO_2 + MgX_2 + MgO + (R_1+H) + (R_1-H) + C_4H_{10} + C_4H_8}$$

$$n\text{-}\mathrm{C_7H_{15}COOC_2H_5} + i\text{-}\mathrm{C_3H_7MgCl} \rightarrow n\text{-}\mathrm{C_7H_{15}-CO-C_7H_{15}} + n\text{-}\mathrm{C_7H_{15}-CO-C_3H_7} \text{ и т. д.,}$$

приводя преимущественно к образованию кетонов с радикалами, отвечающими радикалу кислоты исходного сложного эфира. Недавно [9] в результате замены $\mathrm{C-C(C)(C)-MgX}$ и $\mathrm{C-CH(C)-MgX}$ на $\mathrm{C-C(C)(C)-Li}$ и $\mathrm{C-CH(C)-Li}$, которые взаимодействуют с эфирами кислот при низких температу-

рах (—40°), удалось провести и реакции с этими высокоразветвленными литийалкилами по нормальной схеме, т. е. в сторону двутретичных гликолей или третичных спиртов

$$\begin{array}{c}COOR\\|\\(CH_2)_n\\|\\COOR_1\end{array} + 4CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-Li \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle \begin{array}{c}CH\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ \ C_3H\end{array}}{\underset{|}{C}}}}-(CH_2)_n-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle \begin{array}{c}CH\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_5\ \ CH_3\end{array}}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$RCOOR_1 + 2CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHLi}} \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle \begin{array}{c}CH\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ \ CH_3\end{array}}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Этот метод синтеза исходных кислородсодержащих соединений с двумя изопропильными или двумя третичнобутильными радикалами у одного углеродного атома общего вида

$$R-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-C\ldots \quad \text{или} \quad R-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-C\ldots.C-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-R$$

сделал интересным изучение возможностей их гидрирования над сульфидами металлов в соответственные углеводороды. Проведенными в настоящей работе опытами гидрирования карбинолов и гликолей над молибдендисульфидом было установлено, что когда $R = -\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, тогда гликоли и карбинолы превращаются в углеводороды с тем же числом углеродных атомов с выходом ~80%. Так, 2-метил-3-изопропилоктанол-3 в присутствии молибдендисульфида при 320° с выходом в 80% был превращен в 2-метил-3-изопропилоктан, а 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекандиол-3-,8, в тех же условиях с выходом в 82% превратился в 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекан (см. табл. 2, опыты 6, 7, 8). В случае, когда

$$R = -\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3,$$

спирт отщеплял один радикал третичнобутил в виде изобутана, а гликоль отщеплял два радикала, получались углеводороды, содержавшие на четыре или восемь углеродов меньше в молекуле, нежели исходные кислородсодержащие соединения. При этом даже значительное снижение температуры (до 240°) не дало возможности избежать отщепления радикалов. Из 2,2-диметил-3-трет. бутилтридецен-12-ола-3 в присутствии молибденсульфида при 300° были получены пентадекан и изобутан; из 2,2-диметил-3-трет. бутилнонанола-3 в тех же условиях получены ундекан и изобутан. Равным образом 2,2,9,9-тетраметил-3,8-дитрет. бутилдекандиол-3,8 при гидрировании при значительно более низкой температуре (240°) отщепил изобутан и образовал смесь тетрадекана и тетрадецена.

Интересно отметить, что совершенно аналогично прошло и гидрирование 2,2,3,3,4-пентаметилоктанола-4, полученного по схеме:

$$C-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}} \xrightarrow{H_2SO_4} C-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9Li} C-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-C_4H_9.$$

Таблица 1

Гидрируемые соединения и их свойства

Гидрируемые соединения	Свойства			Найдено в %		Вычислено в %		Инфракр. спектры, фиг. 1
	т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	C	H	C	H	
$OH\ CH_3$ $C_{10}H_{19}—C—C—CH_3$ (I) CH_3 $CH_3—C—CH_3$ CH_3	165 (4)	1,4676	0,8698	80,42	13,54	80,78	13,55	*1*
$OH\ CH_3$ $C_6H_{13}—C—C—CH_3$ (II) CH_3 $CH_3—C—CH_3$ CH_3	128 (7,5)	1,4569	0,8603	78,51	13,86	78,87	14,12	*2*
$CH_3OH\qquad OHCH_3$ $CH_3—C—C—(CH_2)_4—C—C—CH_3$ (III) CH_3 $CH_3C\quad CH_3\qquad C—CH_3$ $CH_3\ CH_3\qquad CH_3CH_3$	183 (2*)	——	——	77,51	13,50	77,12	13,53	*3*
$OH\qquad OH$ $CH_3—CH—C—(CH_2)_4—C—CH—CH_3$ $CH_3\ CH\qquad CHCH_3$ (IV) $CH_3\ CH_3\qquad CH_3CH_3$	171—173 (5**)	——	——	75,39	13,28	75,46	13,36	*4*
OH $CH_3—(CH_2)_4—C—CH—CH_3$ CH_3 (V) CH CH_3CH_3	135—135,5(41)	1,4483	0,8536	77,36	13,98	77,34	14,06	*5*
CH_3CH_3OH $CH_3—C—C—C—(CH_2)_2—CH_3$ $CH_3CH_3CH_3$ (VI)	133—136 (18)	1,4616	0,8723	77,96	14,00	77,92	14,08	*6*

* Т. пл. 104°.
** Т. пл. 71—72°.

В результате гидрирования при 320° 2,2,3,3,4-пентаметилоктанола-4 имело место отщепление одного трет. бутильного радикала с образованием изобутана и нонана. Причиной отщепления трет. бутильных групп, по-видимому, является малая термическая устойчивость кислородсодержащих соединений с двумя трет. бутильными радикалами у одного углерода или с двумя рядом стоящими четвертичными углеродами. Малая термическая устойчивость находится в связи с пространственными затруднениями трет. бутильных групп. Вопрос о том, в какой мере на это отщепление влияют также и сернистые катализаторы, нуждается в дополнительном изучении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения, применявшиеся в опытах гидрирования. Мы остановимся лишь на синтезе соединений (IV), (V), (VI) (табл. 1), которые нами еще не публиковались.

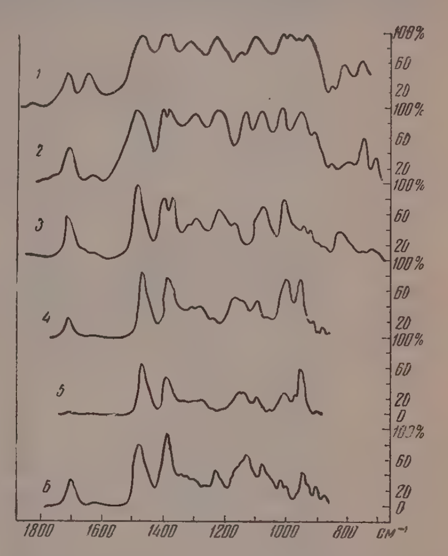
Таблица 2

Обзор опытов по гидрированию над MoS_2 и свойств продуктов

Номер опыта	Гидрируемое вещество в *г*	Катализатор в *г*	Условия реакции: температура в °С	длительн. реакции в мин.	начальное давление в *атм*	Продукты гидрирования	Вес в *г*	Выход в % от теорет.	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.) [т. кип. в капилляре]	n_D^{20}	Найдено в %: C	H	Вычислено в %: C	H	Хроматограмма анализ, фиг. 3	Инфракрасные спектры, фиг. 2
1	(I) 20	10	300	30	118	Углеводород $C_{15}H_{32}$	14,8	—	81—83,8(0,5) [266 (750)]	1,4354	84,96	15,13	84,81	15,17	*а*	*1*
2	(I), 20	10	220	30	120	Смесь углеводородов и исходного карбинола	19,2	—	85—106 (0,6)	—	—	—	—	—	—	—
3	Гидрогенизат из опыта 2 (14)	7	320	30	120	Углеводород $C_{15}H_{32}$	12,5	—	90—92 (1)	1,4354	—	—	—	—	*б*	*2*
4	(II) 20	10	300	30	120	Углеводород $C_{11}H_{24}$	9,1	—	97—98 (16) [186 (760)]	1,4202	84,61	15,38	84,52	15,47	*в*	*3*
5	(III) 10	5	240	30	120	Углеводороды $C_{14}H_{30}$ и $C_{14}H_{28}$	5,1	—	65—67 (1) [239 (750)]	1,4426	85,48	14,62	84,75	15,24	*г*	*4*
6	(IV) + 50% циклогексена	4	320	40	100	2,9-Диметил-3,8-диизопропилдекан $C_{18}H_{38}$	2,91	82	92—94,5 (06)	1,4468	84,83	14,93	84,94	15,04	—	*5*
7	(V) 18	6	320	20	119	2,9-Диметил-3,8-диизопропилдекан $C_{18}H_{38}$	13,10	82,3	144—147 (9) [297,7 (750)]	1,4470	85,06	15,04	84,94	15,05	*де*	*6*
8	(IV) 20,5	10	320	40	115	2-Метил-3-изопропилоктан $C_{12}H_{26}$	14,85	79,4	74—75 (10) [195,6 (748)]	1,4260	84,65	15,38	84,62	15,38	*в*	*7*
9	(VI) 4,8	4	320	40	125	Углеводород C_9H_{20}	2,15	—	138—140	1,4111	84,40	15,72	84,28	15,71	*и*	*8*

Изопропиллитий приготовлялся по методу Бартлета [10]: В 2-литровую колбу было внесено 28 *г* (4 *г*-атома) мелко нарезанного лития и 700 *мл* эфира. Колба помещалась в баню с охлаждающей смесью (сухой лед — ацетон), и содержимое охлаждалось до —35°, после чего был добавлен по каплям раствор 158 *г* (2 *г*-атома) i - C_3H_7Cl (т. кип. 35—36°) в равном объеме эфира при температуре реакционной смеси —35÷ —40°. После того как был введен весь хлорид, перемешивание продолжалось еще в течение получаса. К полученному литийорганическому соединению в течение 3 час. добавлялись растворы в эфире или диметилового эфира адипиновой кислоты (синтез соединения IV) или эфира гексановой кислоты (синтез соединения V). Выход в первом случае 80%, во втором — 82%. Физические свойства полученных веществ приведены в табл. 1.

Синтез 2,2,3,3,4-пентаметилоктанола-4. Для получения 2,2,3,3-тетраметилпентанона-4 смесь из 67,5 *г* гексаметилацетона и 2 *л* концентрированной серной кислоты была оставлена стоять 10 час. при комнатной температуре, после чего реакционную смесь разлагали льдом, экстрагировали эфиром, промывали раствором $NaHCO_3$ и сушили $CaCl_2$. Разгонкой на колонке с выходом в 62% был выделен 2,2,3,3-тетраметилпентанон-4, кристаллический продукт с т. кип. 166—169° и т. пл. 58,5° (из н. гексана). Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 187—188°. Найдено N 17,49%. $C_{15}H_{22}N_4O_4$. Вычислено N 17,38%.



Фиг. 1. Инфракрасные спектры гидрируемых соединений (в скобках указаны толщины кюветы и концентрация).

1 — соединение (I) (0,076, 100%); *2* — (II) (0,076, 100%); *3* — (III) (0,076, 10% в CCl_4); *4* — (IV) (0,108, 25% в CCl_4); *5* — (V) (0,108, 25% в CCl_4); *6* — (VI) (0,108, 25% в CCl_4)

Ввиду того что этот кетон под действием гриньяровых реагентов количественно энолизируется, для синтеза спирта был взят литийбутил в трехкратном избытке против теорет. Реакция проводилась в течение 4 час. при 0—10°. Выход спирта 20%, не вошедший в реакцию кетон полностью энолизировался. Физические свойства спирта приведены в табл. 1.

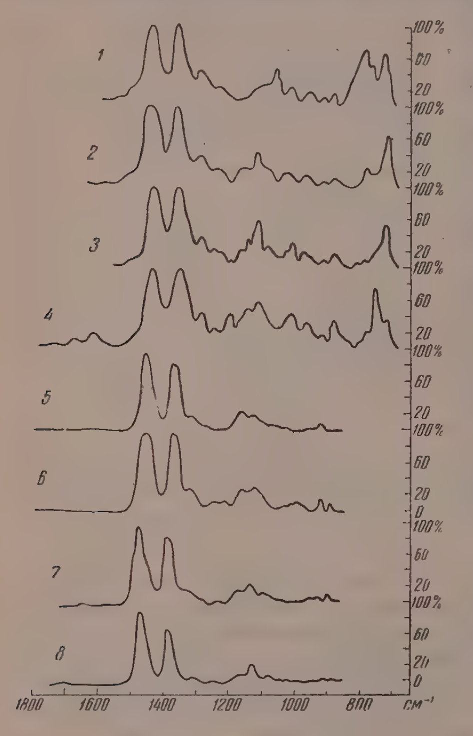
Методика гидрирования. Гидрирование проводилось во вращающемся автоклаве (емкостью 0,5 *л*, 137 об/мин.) из нержавеющей стали. На нагревание до температуры реакции затрачивалось 13—15 мин. В качестве катализатора применялся MoS_2, получавшийся из аммонийсульфомолибдата восстановлением водорода в автоклаве [3] при 100 *атм* и 320°.

Газы гидрирования анализировались при помощи газовой хроматографии с применением нижеследующих хроматографических колонок: Колонка *M*. Длина 2800 *мм*, диаметр 8 *мм*. Заполнена активным углем с зернением 0,25—1 *мм*. Колонка *N*. Длина 400 *мм*, диаметр 12 *мм* (модифицирована по [11] и наполнена силикагелем). В обоих случаях в качестве газа-носителя применялся CO_2. Колонка *R*. Длина 4000 *мм*, диаметр 7 *мм*. Наполнена кизельгуром и 20% диметилформамида. Газ-носитель — водород. Индикация компонентов проводилась по теплопроводности. Колонка *S*. Длина 1200 *мм*, диаметр 7 *мм*. Наполнение — кизельгур с 5% парафинового масла. Газ-носитель — воздух. Индикация

компонентов проводилась каталитическим сжиганием на платиновой проволоке.

Высококипящие продукты реакции перегонялись под вакуумом или фракционировались на аналитической колонке с 48 теоретическими тарелками. Для полученных фракций определялись: элементарный состав, коэффициент преломления, удельный вес, температуры кипения в капилляре, а также инфракрасные спектры (инфракрасный спектрограф Цейсса У. R. = 10). Содержание непредельных углеводов определялось методом бромных чисел [12].

Гидрирование 2-метил-3-изопропилоктанола-3. В автоклав было внесено 20,5 *г* (0,11 *М*) 2-метил-3-изопропилоктанола-3 и 10 *г* MoS_2. Автоклав заполнялся до 115 *атм* водородом, в течение 13 мин. нагревался до 320°, и при этой температуре реакция проводилась в течение 40 мин. Давление после охлаждения — 109 *атм*. Из автоклава были взяты две газовые пробы и



Фиг. 2. Инфракрасные спектры продуктов гидрирования (в скобках указаны толщина кюветы и концентрация):

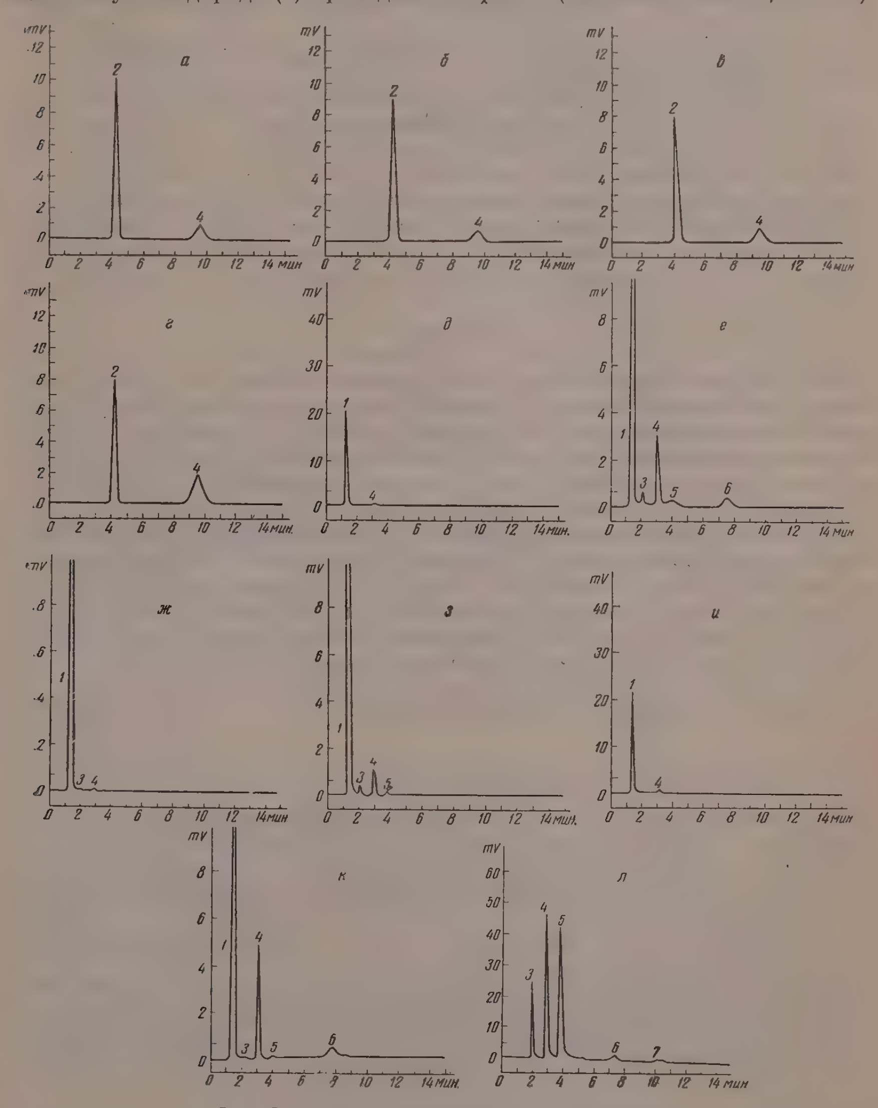
1 — $C_{15}H_{32}$ из опыта 1 (0,076, 100%); *2* — $C_{15}H_{32}$ из опыта 3 (0,076, 100%); *3* — $C_{11}H_{24}$ из опыта 4 (0,076, 100%); *4* — смесь углеводородов C_{14} из опыта 5 (0,076, 100%); *5* — 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекан из опыта 6 (0,108, 25% в CCl_4) *6* — 2,9-диметил 3-8-диизопропилдекан из опыта 7 (0,047, 100%); *7* — 2-метил-3-изопропилоктан, из опыта 8 (0,108, 25% в CCl_4); *8* — C_9H_{20} из опыта 9 (0,108, 25% в CCl_4)

анализированы при помощи колонки *S*. Газы гидрирования содержат следы пропана, нормального и изобутана и изопентан (фиг. 3, хроматограммы *ж* и *з*). Жидкий гидрогенизат был отобран пипеткой, остаток растворен в эфире, MoS_2 — отфильтрован, после чего эфир испарялся и остаток соединялся с основной массой гидрогенизата. После высушивания Na_2SO_4 продукт перегонялся под вакуумом. Были получены следующие фракции: 0,75 *г* фракции с т. кип. 44—69° (10 *мм*) и далее 14,85 *г* (79,4% от теорет.) 2-метил-3-изопропилоктана с т. кип. 74—75° (10 *мм*); n_D^{20} 1,42 60; d_4^{20} 0,7608. Температура кипения (в капилляре) 195,6° (748 *мм*). Найдено: С 84,65; Н 15,38%; $C_{12}H_{26}$. Вычислено: С 84,62; Н 15,38%.

Слабо-желтый остаток от перегонки весил 0,10 *г*. Для исходного спирта (фиг. 1, кривая *5*) и углеводорода (фиг. 2, кривая *7*) были сняты инфракрасные спектры (табл. 2, опыт 8).

Гидрирование 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекандиола-3,8. В автоклав емкостью 0,5 *л* было внесено 18 *г* гликоля (0,06 *М*) и 6 *г* MoS_2. Автоклав заполнен до 119 *атм* водородом и нагрет в течение 12 мин. до 320°. Затем гидрирование велось в течение 20 мин. По охлаждении давление составляло 115 *атм*. Образцы газов гидрирования анализировались методом газовой хроматографии (колонна *S*). Газ содержал следы: пропана, н. бутана, изобутана и изопентана (фиг. 3, хроматограммы *б* и *е*). Из автоклава,

как и в предыдущем случае, после промывания эфиром, фильтрования и высушивания Na_2SO_4, было выделено 14,75 *г* жидкости. Последняя после перегонки под вакуумом дала: 1,2 *г* фракции с т. кип. 42—144° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4362 и 13,1 *г* (82, 3% от теорет.) 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекана с т. кип. 144—147° (9 *мм*); температура кипения в капилляре 297,7° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,7915. Найдено: С 85,06; Н 15,04%. $C_{18}H_{38}$. Вычислено: С 84, 94; Н 15,05%. Мол. вес. (в бензоле) 246. Вышекипящий остаток — 0,2 *г*. Инфракрасные спектры исходного гликоля (IV) и полученного углеводорода (*б*) приведены на фиг. 1 (см. также табл. 2, опыт 7).



Фиг. 3. Хроматограмма газов гидрирования

1 — водород; 2 — воздух; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — н. бутан; 6 — пентан; 7 — н. пентан); *а* — опыт 1; *б* — опыт 2; *в* — опыт 4; *г*—опыт 5). Хроматографическая колонка *N*, *R*; газовая проба была отобрана из автоклава при 2 *атм*. *д* — опыт 7, газовая проба отобрана при 115 *атм*; *е* — опыт 7 при 0,6 *атм*; *ж* — опыт 8 при 108 *атм*; *з* — опыт 8 при 2 *атм*; *и* —опыт 9 при 120 *атм*; *к* — опыт 9 при 0,2 *атм*. Хроматографическая колонка S; *л* — газовая смесь (как стандарт). Колонка S.

Гидрирование 2,2,3,3,4-пентаметилоктанола-4. В автоклав было взято: 4,8 *г* 2,2,3,3,4-пентаметилоктанола-4 и 4 *г* MoS_2. Опыт проводился, как и в предыдущих случаях. Газовая проба, отобранная при 120 *атм*, содержала ~1% изобутана (фиг. 3, хроматограмма *и*).

Газовая проба, отобранная при 0,2 *атм*, была подвергнута хроматографическому анализу после слабого подогревания до 50°, в ней содержались небольшие количества изо- и нормального бутана и изопентана (фиг. 3, хроматограмма *к*). Жидкий продукт гидрирования (2,8 *г*) после высушивания был подвергнут перегонке. Было выделено 2,15 *г* углеводорода C_9H_{20} с т. кип. 138—140°, n_D^{20} 1,4111. Найдено: С 84,40; Н 15,72%. C_9H_{20}. Вычислено: С 84,28; Н 15,71%. Главной реакцией при этом гидрировании является отщепление трет. бутила.

В тех же условиях проводилось гидрирование и других соединений, представленных в табл. 1 (I, II и III). Обзор этих опытов с указанием условий их, а также свойств полученных продуктов дают табл. 2 и фиг. 2,3. Элементарные анализы были проведены Т. Леки в аналитической лаборатории кафедры синтетических моторных топлив высшей технической школы химии в Праге. Инфракрасные спектры сняты на кафедре специальных аналитических методов (проф. Ф. Чута) под руководством инженера Л. Новотного, А. Когутовой, за что выражаем им сердечную благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Проведено гидрирование в присутствии молибдендисульфида третичных спиртов и дитретичных гликолей с двумя изопропильными или третичнобутильными группами у углеродов, содержащих спиртовые группы. В случае соединений, содержащих трет. бутильные радикалы — один или два (в случае гликолей), эти радикалы отщепляются с образованием углеводородов, содержащих меньше на 4 или 8 атомов углерода.

2. Аналогичные спирты и гликоли с изопропильными группами стойки в условиях гидрирования и образуют углеводороды с тем же углеродным скелетом, что и у исходных кислородсодержащих соединений. Гидрированием 2-метил-3-изопропилоктанола-3 и 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекандиола-3,8 с высокими выходами были получены 2-метил-3-изопропилоктан и 2,9-диметил-3,8-диизопропилдекан.

Высшая химико-технологическая школа
Прага

Поступило
28. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Landa, J. Mostecký, Chem. listy 49, 67 (1955); Collection 20, 430 (1955).
2. S. Landa, J. Mostecký, Chem. listy 50, 565 (1956); Collection 21, 1177 (1956).
3. S. Landa, O. Weiser. Chem. listy 50, 569 (1956); Collection 32, 93 (1957).
4. S. Landa, O. Weiser, J. Mostecký, Chem. listy 51, 452 (1957); Collection 22, 1006 (1957).
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.— Л., 1953.
6. А. Д. Петров и М. С. Малиновский, Ж. общ. химии 7, 565 (1937).
7. А. Д. Петров и Д. Н. Андреев, Ж. общ. химии, 7 570 (1937).
8. А. Д. Петров и П. С. Санин, Ж. общ. химии 8, 195 (1938); 9, 2129 (1939).
9. А. Д. Петров Е. Б. Соколова и Гао-чин-лан, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 781; Bull. Soc chim. France, 1958, 178.
10. P. Bortlett, S. Friedman, H. Stiles, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1771 (1953).
11. J. Yanak, J. Chem. listy 47, 817 (1953).
12. Č. S. N. № 65, 6185.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Е. А. ТИМОФЕЕВА, В. С. СМИРНОВ и Ю. Н. ПЛОТНИКОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ НА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЮ Н. ГЕКСАНА В УСЛОВИЯХ ЕГО АРОМАТИЗАЦИИ

Из литературы [1] известно, что при ароматизации алканов с числом углеродных атомов больше 5 в присутствии различных окисных катализаторов всегда образуется некоторое количество соответствующих олефинов. При изменении температуры, объемной скорости и продолжительности работы катализатора глубина ароматизации меняется в гораздо большей степени, чем выходы олефинов. При изучении ароматизации алканов исследователи уделяли большее внимание гептану и фракциям C_7 синтина, чем другим углеводородам. н. Гексан, так же как и гептан, содержится в синтине, некоторых нефтях и в соответствующих фракциях химических продуктов, получающихся в результате термического разложения угля. Поэтому изучение превращений н. гексана в углеводороды с большей химической ценностью имеет помимо теоретического, несомненно, и практический интерес.

В этой связи заслуживает внимания работа Молдавского, Камушера и Кобыльской [2], которые при контактировании н. гексана с окисью хрома с объемной скоростью 0,26 час$^{-1}$ при 470° получили катализат, содержащий 17% бензола и 10% олефинов. Газ состоял из 76,3% водорода, 0,5% непредельных и 23,2% метановых углеводородов. Хуг, Ферхеус и Зюйдервег [3], пропуская н. гексан над окисью хрома при 465° с объемной скоростью 0,44 час$^{-1}$, получили жидкий конденсат с выходом 88%, в котором было найдено 19,5% ароматических углеводородов и 16% олефинов. В газе обнаружено 93,6% водорода и 5,6% предельных углеводородов.

Мы решили изучить более подробно поведение н. гексана в присутствии типичного дегидрирующего контакта. Алюмохромокалиевый катализатор состава Al_2O_3, Cr_2O_3, K_2O (90,7 : 5,6 : 3,7 мол.%), приготовленный пропитыванием активной окиси алюминия солями хрома и калия и последующим разложением этих солей, хорошо проводит дегидрирование н. пентана и изопентана [4, 5]. В предыдущих сообщениях [6,7] было показано, что при 500—550° (объемная скорость 0,5 час$^{-1}$) реакция дегидрирования пентанов достигает равновесия. Целью настоящей работы являлось исследование реакции дегидрирования н. гексана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора и сравнение экспериментальных выходов гексенов с равновесными. Как и следовало ожидать, дегидрирование н. гексана сопровождается его ароматизацией, причем бензола образуется значительно больше, чем олефинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты контактирования н. гексана с катализатором проводились при температурах 475, 500 и 527° с объемными скоростями 0,4 и 0,9 час$^{-1}$. Предварительно катализатор проработал на гексане (ориентировочные опыты) примерно 20 час. В данном исследовании применялась та же ме-

тодика работы, которая подробно описана в одном из наших предыдущих сообщений [6]. Вначале катализатор (30 *мл*, 22,1 *г*, длина каталитического слоя 11 *см*, диаметр каталитической трубки 20 *мм*) нагревался в токе воздуха до нужной температуры и затем после вытеснения воздуха азотом обрабатывался водородом в течение 1,5 час. н. Гексан подавался из шприц-бюретки. Перед опытом, для заполнения системы парами углеводорода и уравнивания температуры, пропускалось над катализатором ~1,9 *г* н. гексана. В опыт бралось 6,38 *г* н. гексана. После каждого опыта катализатор регенерировался в токе воздуха в течение 4 час. при 650—700°.

В жидком катализате определялся коэффициент рефракции, йодное число по Кауфману — Гальперну [8, 9] и содержание ароматических углеводородов методом относительных дисперсий [10]. Анализ газа проводился на приборе ВТИ-2. Углеродное число в газах, полученных во всех опытах, равно ~1,5. При одних и тех же условиях проводилось по нескольку опытов. В табл. 1—4 приводятся наиболее характерные данные.

Таблица 1

Влияние температуры и объемной скорости на свойства жидкого катализата и состав газа

Номер опыта	Объемная скорость в час$^{-1}$	Температура в °C	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата			Количество газа в *л* (НТД)	Состав газа		
				n_D^{20}	содержание гексенов в вес. %	содержание бензола в вес. %		H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
1	0,4	475	96,5	1,3860	8,9	9,2	0,920	95,0	0,8	4,2
2	0,4	500	92,0	1,4090	10,2	30,0	2,400	94,7	0,9	4,4
3	0,4	527	89,0	1,4460	9,5	67,4	4,800	95,3	1,0	3,7
4	0,9	475	97,3	1,3830	9,8	4,6	0,700	93,6	0,6	5,8
5	0,9	500	94,0	1,4010	12,2	21,4	1,740	95,5	1,4	3,6
6	0,9	527	92,0	1,4120	12,0	34,0	2,780	92,0	2,0	6,3

Таблица 2

Влияние температуры и объемной скорости на выход продуктов реакции

Номер опыта	Объемная скорость в час$^{-1}$	Температура в °C	Выход в мол.% на пропущенный н. гексан					Баланс
			Неизмененный н. гексан	гексены	бензол	кокс	газ	
1	0,4	475	81	9	10	2	0	102
2	0,4	500	56	9	30	2	2	99
3	0,4	527	21	9	66	3	3	102
4	0,9	475	85	10	4	1	0	100
5	0,9	500	64	12	22	2	1	101
6	0,9	527	51	11	34	3	2	101

Таблица 3

Термодинамический расчет реакции дегидрогенизации н. гексан ⇄ н. гексены

Углеводород	600° K = 327 °C		700° K = 427 °C		800° K = 527 °C		900° K = 627° C	
	K_p	x	K_p	x	K_p	x	K_p	x
Гексен-1	0,00006	0,8	0,00262	5,1	0,04473	20,7	0,41107	54,0
цис-Гексен-2	0,00030	1,7	0,00922	9,6	0,12391	33,2	1,00560	70,8
транс-Гексен-2	0,00035	1,9	0,01064	10,3	0,13195	34,1	1,00560	70,8
цис-Гексен-3	0,00013	1,1	0,00389	6,2	0,05470	22,8	0,41107	54,0
транс-Гексен-3	0,00018	1,3	0,00557	7,4	0,07035	25,6	0,54368	59,3
Все гексены	0,00102	3,2	0,03194	17,6	0,42564	54,6	3,37702	87,8

Таблица 4

Экспериментальные и равновесные выходы гексенов в зависимости от температуры и объемной скорости

Номер опыта	Объемная скорость в час −1	Температура в °С	Продукты реакции (молярные доли) C_6H_{14} n_1	C_6H_{12} n_2	H_2 n_3	C_6H_6 n_4	газообразные углеводороды n_5	Σn_i	K_p	Равновесные концентрации гексенов (мол. доли)	$\frac{\text{Эксп. выход гексенов}}{\text{равнов. выход гексенов}} \cdot 100$
1	0,4	475	0,807	0,088	0,525	0,098	0,032	1,550	0,1197	0,209	42,0
2	0,4	500	0,565	0,094	1,349	0,302	0,080	2,390	0,2238	0,184	51,1
3	0,4	527	0,209	0,088	2,801	0,658	0,135	3,891	0,4256	0,120	73,4
4	1,9	475	0,852	0,098	0,231	0,038	0,030	1,299	0,1197	0,177	55,5
5	0,9	500	0,635	0,117	0,998	0,220	0,058	2,023	0,2238	0,226	51,7
6	0,9	527	0,507	0,112	1,537	0,344	0,135	2,635	0,4256	0,255	44,0

Свойства жидкого катализата и состав газа представлены в табл. 1. В каждом опыте подводился молярный баланс. Полученные результаты обобщены в табл. 2 и на фиг. 1. Как видно из экспериментальных данных, из гексана образуется гораздо меньше олефинов, чем ароматических углеводородов. Содержание гексенов, равное 9—12 мол. % на пропущенный гексан, практически не зависит от температуры и лишь незначительно возрастает с увеличением объемной скорости. Выходы бензола очень резко повышаются с ростом температуры (с 10 до 66 мол. % на пропущенный н. гексан при объемной скорости 0,4 час$^{-1}$ и с 4 до 34% при объемной скорости 0,9 час$^{-1}$), и с уменьшением объемной скорости (см. табл. 2).

Как и следовало ожидать, процессы газо- и коксообразования с повышением температуры и с уменьшением объемной скорости усиливаются. Таким образом, из н. гексана в присутствии хорошего дегидрирующего алюмохромокалиевого катализатора получаются, наряду с бензолом, гексены с выходами такого же порядка, что и над другими окисными катализаторами [1] при ароматизации алканов нормального строения.

Термодинамический расчет. По значениям свободных энергий образования гексенов [11] были вычислены константы равновесия (K_p) реакции н. гексан $\rightleftarrows$ н. гексены в интервале температур 600—900° К и по формуле

$$K_p = \frac{x^2}{1 - x^2} \qquad (1)$$

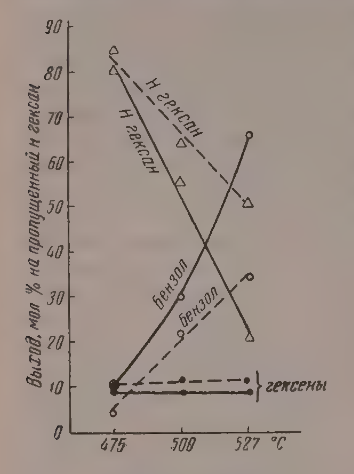
соответствующие им значения выходов гексенов (x). В табл. 3 представлены полученные результаты. По уравнению

$$K_p = \frac{x\,(n_3 - n_2 + x)}{(n_1 + x_2 - x)\,(\Sigma n_i - n_2 + x)}, \qquad (2)$$

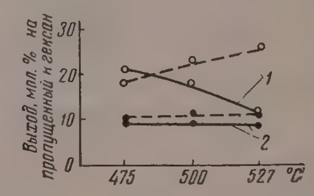
где n — молярные доли продуктов реакции: n_1 — неизмененный н. гексан; n_2 — гексены; n_3 — водород; n_4 — бензол; n_5 — газообразные углеводороды (предельные и непредельные); $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$ были найдены теоретические выходы гексенов с учетом протекания

побочных реакций (в том числе и ароматизации) [12]. Значения K_p для температур 475 и 500° находились графической экстраполяцией данных табл. 3.

В табл. 4 и на фиг. 2 приводятся равновесные, вычисленные по уравнению (2) и экспериментальные выходы гексенов. При сравнении полученных результатов видно, что при объемной скорости 0,4 час$^{-1}$ при 527°, выход гексенов ближе всего подходит к теоретическому и составляет 73% равновесного. В таких же условиях реакция дегидрогенизации н. пентана и изопентана в присутствии такого же катализатора практически достигает равновесия [6,7]. В пределах температур 475—527° при объемной скорости 0,9 час$^{-1}$ и при 475—500° (объемная скорость 0,4 час$^{-1}$) выходы гексенов примерно в 2 раза меньше равновесных.



Фиг. 1. Выходы основных продуктов реакций:
——— объемная скорость 0,4 час$^{-1}$;
— — — объемная скорость 0,9 час$^{-1}$



Фиг. 2. Равновесные и экспериментальные выходы гексенов:
——— объемная скорость 0,4 час$^{-1}$;
— — — объемная скорость 0,9 час$^{-1}$;
1 — равновесные выходы; 2 — экспериментальные выходы

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность Н. И. Шуйкину за советы и предоставленную возможность выполнить работу в лаборатории органического катализа Института органической химии АН СССР.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры и объемной скорости на превращения н. гексана в контакте с алюмохромокалиевым катализатором. Найдено, что выходы гексенов мало зависят от изменения температуры и объемной скорости, а выходы бензола возрастают с повышением температуры и уменьшением объемной скорости.

2. Проведены термодинамические расчеты и показано, что экспериментальный выход гексенов в лучшем случае составляет 73% равновесного.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
2. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, Ж. общ. химии 7, 167 (1937).
3. H. Hoog, J. Verheus, E. Z. Zuiderweg, Trans. Faraday Soc. 35, № 8, 993 (1939).

4. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 952.
5. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 878.
6. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 570.
7. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 726.
8. Г. Д. Гальперн, Тр. Института нефти, № 4, 141 (1954).
9. Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 122.
10. Б. В. Иоффе, Ж. общ. химии 16, 1121 (1946).
11. I. D. Rossini, K. S. Pitzer, P. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie press, Pittsburg, 1953.
12. Н. И. Левицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 425.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

С. С. НОВИКОВ, В. М. БЕЛИКОВ, Ю. П. ЕГОРОВ, Э. Н. САФОНОВА и Л. В. СЕМЕНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НИТРОПИРРОЛОВ

СООБЩЕНИЕ 3. УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОПИРРОЛОВ

В сообщении 1 [1] было указано на получение метилдинитропиррола по следующей схеме:

$$(KOON)(O_2N)C{=}C(=NOOK)-CHO + CH_2O + CH_3NH_2 \cdot HCl \rightarrow$$ (I) (O_2N, NO_2; $N-CH_3$)

Строение соединения (I) было нами выбрано на основании соображений о механизме реакции, а также на основании того факта, что в исходном тринитропропионовом альдегиде уже имелась группировка $>C(NO_2)-C(NO_2)<$, что исключало для нитрогрупп в соединении (I) положения 2,4 и 2,5.

Выбор между положениями 2,3 и 3,4 для соединения (I) не мог быть сделан химическим путем из-за чрезвычайной инертности (I) по отношению к химическим реагентам. Для решения этой задачи мы выбрали метод ультрафиолетовой спектроскопии. Использование инфракрасной и раман-спектроскопии было затруднено вследствие трудной растворимости вещества (I) в подходящих растворителях. Поскольку ультрафиолетовый спектр отображает только общее электронное строение молекулы, мы могли решить задачу, лишь исследовав ультрафиолетовые спектры различных нитропирролов с известным положением нитрогрупп, установив основные закономерности в этих спектрах и сравнив эти спектры со спектром исследуемого соединения. Для этой цели нами были синтезированы следующие нитропирролы [2]:

(II) NO_2; N–H
(III) O_2N, NO_2; N–H
(IV) O_2N, NO_2; N–H
(V) NO_2; N–CH_3
(VI) NO_2; N–CH_3
(VII) O_2N, NO_2; N–CH_3

Ознакомление с литературой показывает, что группа NO_2 обладает селективным поглощением в области 210 и 270 $m\mu$. Последняя полоса мало интенсивна и не наблюдается в ряде нитросоединений. Расположение нитрогруппы рядом с ненасыщенными связями приводит к сопряжению

электронных систем, сопровождающемуся смещением полосы в более длинноволновую часть спектра (до 300 $m\mu$).

УФ-спектры пирролов исследовались мало. Тем не менее по опубликованным работам [3, 4] представляется возможным обнаружить общее сходство электронного спектра пиррола и бензола — максимум при 210,240, 198 и 255 mμ, соответственно. Сходство проявляется также в зависимости

Таблица 1

Соединение	Полосы поглощения*		Соединение	Полосы поглощения *	
N, H	210 (15000)	240 (300)	CH_3, $COOC_2H_5$, CH_3, N, H	232 (8480)	259 (5030)
C_2H_5, CH_3, N, H	200 (5600)		C_2H_5, CH_3, CH_3, $COCH_3$, N, H	266 (4700)	308 (19600)
CH_3, CH_3, N, $COOC_2H_5$, H	240 (5000)	276 (19300)	CH_3, $COCH_3$, CH_3, N, H	251 (10000)	280 (4760)

* Первая цифра — длина волны в $m\mu$, в скобках указаны интенсивности.

положения максимума от места заместителя, что для нас особенно ценно. Так, из сообщения Куксона [5] мы можем видеть зависимость интенсивности и положения максимума от места замещения по отношению к азоту у производных пиррола. Этот материал представлен в таблице 1.

Несмотря на сложный характер положения полос, можно видеть, что метилирование пиррола мало изменяет его спектр, в то время как ацилирование вызывает появление интенсивной полосы у 290 $m\mu$. Эта полоса у пирролов с ацильной группой в α-положении интенсивней и находится в более длинноволновой области, чем у β-замещенных, что дает возможность предполагать, что у нитропроизводных пиррола будет наблюдаться подобное же избирательное поглощение [6].

Одной из характерных особенностей спектра пиррольного ряда является возможность появления полосы 400 $m\mu$, которая связана с возникновением пиррорлениновой формы [7]:

N–H → N, =

В случае нитропроизводных пиррола возникновение такой формы должно быть связано с солеобразованием, для которого по аналогии с нитроалканами мы можем написать следующую схему:

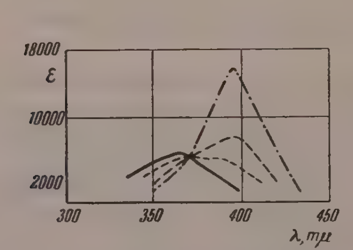
$$\text{N–H} \;\; -N{\left\langle {O \atop O} \right.} \;\; \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} \;\; \left[\text{N} \; =N{\left\langle {O \atop O} \right.} \right]^-$$

При изучении УФ-спектров нитросоединений приходится считаться с возможностью сольватации, смещающей полосу в области $\sim 300\ m\mu$ [8], а также учитывать влияние растворителя, в частности серной кислоты [9]. Таким образом, имея в виду изложенные особенности изучаемых соединений, мы могли надеяться на возможность определения зависимости между положением группы NO_2 в нитропирролах и их УФ-спектрами. Однако прежде всего представлялось необходимым изучить влияние природы растворителя и pH раствора на эти спектры.

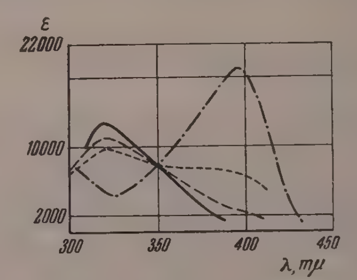
В качестве растворителей мы использовали водные растворы с различным значением pH (если вещество растворимо в воде), водно-спиртовые растворы, растворы в абсолютном спирте, ледяной уксусной кислоте и бензоле. Спектры были получены фотографическим методом на спектрографе ИСП-22. В качестве источника сплошного спектра служила водородная лампа по Остроумову [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем сопоставлять УФ-спектры соединений (I)—(VII), мы должны были рассмотреть спектральные изменения, которые могут вызываться таутомерными превращениями веществ (II), (III) и (IV). В замещенных при азоте нитропирролах такие превращения исключены. Принимая во внимание различные кислотные свойства веществ (II), (III) и (IV), мы решили сначала исследовать их спектры в буферных растворах с pH от 2 до 13. УФ-спектры этих растворов, полученные в одинаковых условиях, показали характерный переход из одной формы в другую при



Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры растворов 2-нитропиррола (II) при различных pH в области перехода истинной формы в пирролениновую форму



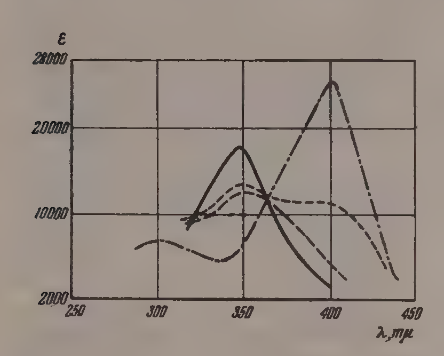
Фиг. 2. Ультрафиолетовые спектры растворов 2,4-динитропиррола (IV) при различных pH в области перехода истинной формы в пирролениновую форму

возрастании pH. Для каждого из нитропирролов (II)—(IV) вторая форма возникала при различных pH, причем в каждом случае это сопровождалось аналогичным изменением спектра: постепенным понижением интенсивности и полным исчезновением максимума при 320—370 $m\mu$ и появлением очень интенсивной полосы при 400 $m\mu$. На фиг. 1—3 этот процесс показан для нескольких pH в области перехода. Крайние кривые получены для водных растворов в кислоте и щелочи. При изменении pH можно наблюдать отсутствие каких-либо промежуточных форм, кроме двух обсуждаемых. В то же время, как и следовало ожидать, никаких изменений подобного рода в метилированных у азота нитропирролах (V) и (VI) не наблюдалось.

Для веществ (V) и (VI), как видно из последующих кривых их спектров, наблюдается уже знакомый нам максимум в области 280—330 $m\mu$, относящийся к сложному хромофору, включающему сопряженную систему групп NO_2 и $C=C$ связей кольца. Поэтому строение группы NO_2 с мак-

симумом ~300 $m\mu$ мы принимаем как истинное, тем более что ту же картину для (II) — (IV) мы получаем при использовании в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты и бензола, где вещество должно присутствовать исключительно в виде истинного нитросоединения.

Эти доводы, а также присутствие в УФ-спектре полосы в 400 $m\mu$ позволяют утверждать, что второй формой строения веществ (I)—(IV) являет-



Фиг. 3. Ультрафиолетовые спектры растворов 2,5-динитропиррола (III) при различных pH в области перехода истинной формы в пирролениновую форму

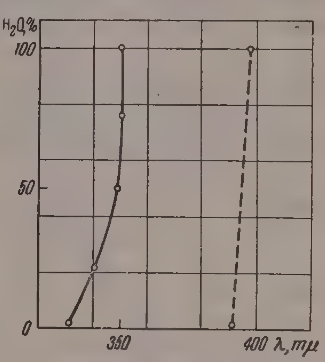


Рис. 4. Влияние концентрации воды в спирте на положение максимумов при 330 $m\mu$ (истинная форма) и 395 $m\mu$ (пирролениновая форма) для 2-нитропиррола

ся аци-форма группы NO_2 при пирролениновой структуре пиррольного кольца. Интересно, что в УФ-спектре пирролениновой формы (III) и (IV) (см. фиг. 2 и 3) существует максимум при 300 $m\mu$, который, возможно, связан с электронными переходами во второй оставшейся в истинной форме нитрогруппе. В спектре вещества (II) этот максимум отсутствует.

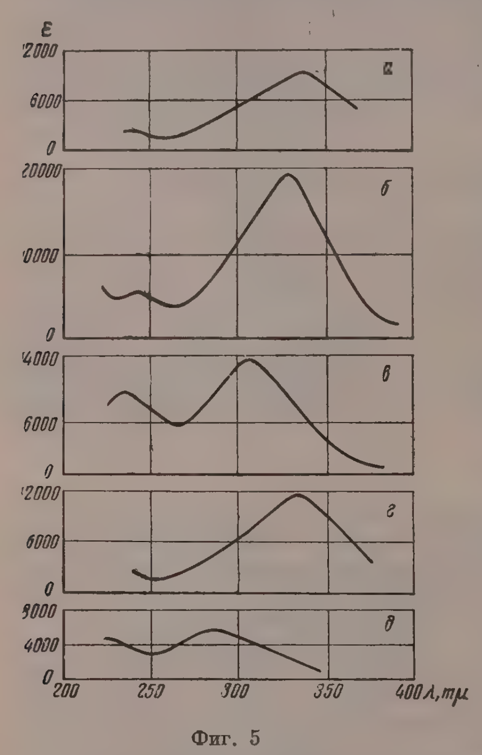
При изучении спектров водных растворов мы натолкнулись на другое явление, связанное с влиянием воды как растворителя, на положение основного максимума при 300 $m\mu$. Оказалось, что по мере увеличения концентрации H_2O в составе растворителя, например спирта, этот максимум смещается в сторону длинных волн на значительную величину [до 30 $m\mu$ для вещества (II)]. Этот процесс представлен графически на фиг. 4. По оси абсцисс отложены длины волн; по оси ординат — количество воды (в процентах), добавленной к спирту. Как можно видеть, при 50% H_2O в растворе спирта наступает «насыщение», после которого положение максимума уже не изменяется. Интенсивность полосы при этом несколько уменьшалась. То же явление, но слабее выраженное — смещение на 10—15 $m\mu$, наблюдалось и для веществ (III) и (IV). В других гидроксилсодержащих растворителях этого явления не наблюдалось. Специально поставленное исследование [11] показало, что смещение максимума поглощения 2-нитропиррола связано с гидратацией его молекул.

Кислотные свойства веществ (II)—(IV) обусловливаются диссоциацией водорода, связанного с азотом пиррольного ядра. Из спектральных данных можно определить константу диссоциации, принимая, что pH в точке, отвечающей 50% нейтрализации, равен pK. В спектроскопическом методе это означало, что интенсивность максимума, например пирролениновой формы, составляет 50% от величины максимума в водной щелочи. Пользуясь обычными приемами количественного анализа по УФ-спектрам, мы смогли определить pK для веществ (II)—(IV). Значения этих констант: для вещества (II) — 10,6; для (III) — 3,6 и для (IV) — 6,15. Потенцио-

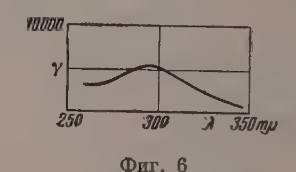
метрическое титрование соединений (III) и (IV), выполненное С. Г. Майрановским, дало, соответственно, значения pK 3,4 и 6,25.

Изучив зависимость спектров от таутомерных превращений и от природы растворителя, мы смогли сопоставить УФ-спектры всех восьми соединений в их истинной форме. Это позволяет вполне однозначно найти зависимость между положением нитрогрупп в кольце и их спектральной характеристикой. При определении интенсивности полос мы пользовались обычным законом Бера, выполнимость которого для нашего случая была проверена. УФ-спектры (II)—(IV) в их истинных формах представлены на фиг. 5.

Обратим внимание на положение и интенсивность главного — длинноволнового максимума. Для α-замещенных (положения 2 и 5 в кольце) (II), (III) и (V) он имеет величину порядка 330 $m\mu$. При этом интенсивность составляет 10 000 единиц для одной NO_2-группы и 17 000 для двух групп. Пропорционального роста интенсивности не наблюдается, как уже указывалось ранее, при сопоставлении спектров моно и полинитрометанов [12]. Однако вследствие удлинения сопряжения интенсивность несколько повышается. Для β-замещенного (положение 3) в (VI) макси-



Фиг. 5



Фиг. 6

Фиг. 5. Ультрафиолетовые спектры нитропирролов в истинной форме: *а*—2-нитропиррол (II); *б*—2,5-динитропиррол (III); *в*—2,4-динитропиррол (IV) и 1-метил- 2,4- динитропиррол (VII); *г*—1-метил-2-нитропиррол (V) и *д* — 1-метил-3-нитропиррол (VI)

Фиг. 6. Ультрафиолетовый спектр 1-метил-3,4-динитропиррола

мум равен 281 $m\mu$ при интенсивности 5500 *л/моль·см*. Эта величина приблизительно вдвое ниже, чем у α-замещенного. Интересно, что в (IV), где имеется α- и β-положение NO_2-групп, интенсивность меньше (13 500 *л/моль·см*), а максимум занимает среднее положение между α и β, именно при 310 $m\mu$. Причиной понижения интенсивности может служить наличие перекрестного сопряжения, а возможно, и некоторого выхода из плоскости кольца NO_2-группы, что наблюдалось для нитробензолов Шорыгиным [13].

Полученные закономерности дают возможность подтвердить выбранное строение для вещества (I), УФ-спектр которого в уксусной кислоте представлен на фиг. 6. Характерный длинноволновой максимум находится при 292 $m\mu$, т. е. почти в том же положении, что и у (VI). Этот максимум имеет сравнительно небольшую интенсивность, характерную для замещенных в β-положении пирролов, что подтверждает строение его, как 3,4-динитро-N-метилпиррола. Положение 2,3, которое можно было бы ожидать

по химическим соображениям, отвергается, так как спектр 2,3-динитропиррола должен был бы походить на спектр вещества (VII).

Представляет особый интерес вопрос о таутомерии в ряду нитропирролов. Это явление ранее совершенно не было изучено. Известно только [14], что β-нитропиррол способен образовывать соли, которым приписано строение:

= NOONa

N

Между тем мы встречаемся здесь с интересной системой таутомерного перехода у нитросоединений, где водород отщепляется не от углерода, а от аминного азота. Можно написать по аналогии с алифатическими нитросоединениями общую схему таутомерного превращения α-нитропиррола (см., например, [15]):

$$\text{N(H)}{-}NO_2 + H_2O \underset{K_N}{\rightleftarrows} \left[\text{N}{=}NO_2 \right]^- + H_3O^+ \underset{K_A}{\rightleftarrows} \text{N}{=}N(O)OH + H_2O$$

Нитро-форма Аци-форма

Исходя из этого, мы должны были бы в определенных условиях наблюдать образование аци-формы. Обычно аци-форма наблюдается тотчас при подкислении соли нитросоединения, затем она постепенно переходит в нитроформу. Процесс этот можно наблюдать, например, кондуктометрически для фенилнитрометана в течение 2 суток и для нитроэтана в течение 1,5—2 час. [16]. При подкислении же щелочного раствора α-нитропиррола уже через 8 мин. присутствует только нитроформа, что показано спектроскопически.

Из этого можно заключить, что аци-форма или вовсе отсутствует или присутствует в столь ничтожных количествах, что вопрос о ней становится в известной мере схоластическим. Очевидно, рекомбинация протона с анионом происходит с переносом реакционного центра с образованием сразу нитро-формы, а не аци-формы. Подобное явление уже отмечалось [17] для динитрометана и нитроформа, где на основании кинетических наблюдений авторы пришли к заключению, что взаимодействие протона с анионом нитроформа приводит сразу к истинной форме. Авторы объясняют это явление тем, что отрицательный заряд в анионе нитроформа сосредоточен в значительной степени на углероде:

$$^{-}C(NO_2)_3$$

Такое объяснение не применимо для нитропирролов, поскольку спектрально обнаруживается пирролениновое строение аниона. Наиболее вероятным в этом случае нам кажется объяснение, включающее перенос реакционного центра в анионе нитропиррола в момент атаки ионом гидроксония.

Легко показать, что найденные значения pK соответствуют константам диссоциации нитро-формы K_N; в этом случае становится понятной зависимость pK от числа и положения нитрогрупп. Введение еще одной нитрогруппы в положение 4 в веществе (II) повышает кислотность на 4,4-порядка, а передвижение этой группы из положения 4 в 5, т. е. ближе к водороду, вызывает дальнейшее повышение кислотности еще на 2,7 порядка. Это можно объяснить индуктивным влиянием диполя нитрогруппы на поляризацию связи N—H

− + + −

N

H

ответственной за кислотные свойства этих соединений.

ВЫВОДЫ

1. Изучены УФ-спектры восьми нитропирролов.

2. Установлена возможность определения положения NO_2-группы в пиррольном ядре при помощи УФ-спектроскопии и подтверждено ранее принятое строение 1-метил-3,4-динитропиррола.

3. Исследовано явление таутомерии в ряду не замещенных при азоте нитропирролов и показано, что кислотность этих соединений увеличивается с увеличением числа нитрогрупп и с перемещением нитрогрупп из β- в α-положение. Это явление, по-видимому, связано с индуктивным влиянием нитрогруппы на поляризацию связи N—H.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. IX. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков и В. М. Беликов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1098.
2. Э. Н. Сафонова, В. М. Беликов и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1307.
3. H. L. Murry, J. Chem. Phys. 11, 655 (1942).
4. E. A. Braude, Ann. Repts. on Progr. Chem. 42, 105 (1945).
5. G. H. Cookson, J. Chem. Soc. 1953, 2789.
6. E. A. Braude, E. R. Jones, G. G. Rose, J. Chem. Soc. 1947, 1104.
7. S. Granick, H. Gilder, Advances Enzimol. 7, 358 (1947).
8. E. Lipperte, J. Phys. et radium 15, 627 (1954).
9. G. S. Hammond, F. J. Madic, J. Amer. Chem. Soc., 75,1385 (1953).
10. Д. Стронг, Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948, стр. 346.
11. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Э. Н. Сафонова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1488.
12. G. Kortüm, Z. phys. Chem. 43, 271 (1939).
13. П. П. Шорыгин, Ж. физ. химии 22, 1409 (1948).
14. A. Angeli, L. Alessandri, Atti reale accad. Lincei [5], 20, 1, 311 (1911).
15. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 644.
16. S. H. Maron, V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 692 (1939).
17. R. G. Pearson, R. L. Dillon, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2439 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Д. Н. КУРСАНОВ и С. В. ВИТТ

МЕХАНИЗМ АЛКИЛИРОВАНИЯ КАТИОНОМ ЗАМЕЩЕННОГО α-ФЕНЭТИЛАММОНИЯ

Алкилирование четвертичными соединениями аммония представляет собой гетеролитическую реакцию нуклеофильного замещения у атома углерода, первоначально связанного с аммониевым центром [1—3]

$$B: + R - \overset{|\,+}{\underset{|}{N}} - \rightarrow B:R + :\overset{|}{\underset{|}{N}} -$$

Применение кинетического метода для изучения механизма алкилирования анионов OH^- и $OC_2H_5^-$ позволило Ингольду, Хьюзу и Бивену установить, что порядок реакции алкилирования зависит от строения передаваемого солью аммония углеводородного радикала [4,5]. Изучение стереохимии реакции алкилирования анионов гидроксила [6] и ацетила [7] оптически активными соединениями аммония показало, что эти реакции протекают с обращением конфигурации у атома углерода. Однако можно констатировать, что к настоящему времени установлен механизм лишь немногих реакций алкилирования соединениями аммония. Обращает на себя внимание то, что все изученные в этом отношении реакции представляют собой реакции О-алкилирования таких сильных оснований, какими являются ионы OH^-, CH_3COO^-, $C_2H_5O^-$. Каких-либо выводов относительно механизма алкилирования более слабых оснований и о зависимости между механизмом реакции и свойствами алкилируемого вещества на основании этих данных сделать нельзя.

В настоящей работе приводятся результаты проведенного нами исследования механизма алкилирования оснований различной силы (спиртов, фенолов и аминов) оптически активным йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием [1]. При этом мы исходили из того, что в том случае, если образование и полный разрыв связей происходят одновременно* (синхронно), то должно иметь место сохранение оптической активности продуктами реакции (обращение или сохранение конфигурации). Реакции, идущие по такому механизму, мы будем называть синхронными. При синхронных реакциях может происходить одновременный разрыв и образование не только двух, но и большего числа связей, а само замещение может происходить как со стороны противоположной имеющемуся заместителю, так и со стороны заместителя. Напротив, в том случае, если образованию новой связи предшествует полный разрыв старой связи, возникают кинетически независимые частицы** — ионы карбония (в случае электрофильных или радикальных реакций — соответственно анионы или свободные радикалы). Такие реакции мы будем называть асинхронными. Существенно отметить, что промежуточное образование сво-

* Одновременность здесь означает, что рассматриваемые события в той или иной степени накладываются друг на друга во времени.

** Под кинетической независимостью мы понимаем отсутствие какой-либо связи между частицами, образующимися при распаде однотипных органических молекул вне зависимости от того, сольватируются ли эти частицы в процессе реакции или нет.

бодных ионов карбония должно вызывать полную рацемезацию передаваемого радикала.

В предлагаемой терминологии S_N2 реакции всегда имеют синхронный механизм, тогда как асинхронные — всегда S_N1 механизм. Вместе с тем, как впервые указал Ингольд [8], существуют S_N1 реакции, не сопровождающиеся рацемизацией, т. е. осуществляющиеся синхронно. Ингольд объясняет это тем, что в процессе таких реакций образующийся ион карбония к моменту образования новой связи не успевает выйти из сферы экранирующего действия отщепляющегося аниона [8,9], т. е. не приобретает в процессе реакции кинетически независимого существования. Можно думать, что образование стабильных ионных пар также способно вызывать сохранение оптической активности в процессе замещения, идущего по мономолекулярному механизму, если ни в одной из стадий процесса алкилирования ион карбония не становится кинетически независимой частицей.

Применительно к алкилированию нуклеофильных молекул катионом замещенного α-фенэтиламмония возможные механизмы реакции могут быть представлены следующим образом:

Схема I

а) Синхронный механизм

$$HB: + {}^{*}CH(Ph)(CH_3)-\overset{+}{N}Me_3 \text{ (I)} \longrightarrow H\overset{+}{B}-CH(Ph)(CH_3) + NMe_3$$

б) Асинхронный механизм

$$^{*}CH(Ph)(CH_3)-\overset{+}{N}Me_3 \xrightarrow{-NMe_3} CH(Ph)(CH_3)^{+} \xrightarrow{HB:} CH(Ph)(CH_3)-\overset{+}{B}H$$

Алкилирование спиртов, фенолов и аминов происходит так, что атом углерода алкилирующей группы образует новую связь по месту наибольшей электронной плотности алкилируемого вещества:

Схема II $(R=Ph-\overset{*}{C}H-CH_3)$

а) $$R-\overset{+}{N}\lt + H\ddot{O}R' \longrightarrow [R-\overset{+}{O}(H)-R'] \xrightarrow{-H^+} R-O-R'$$

б) $$R-\overset{+}{N}\lt + \text{(1,3-дигидроксибензол)} \longrightarrow [\text{циклогексадиенон-катион: }\overset{+}{O}H,\ OH,\ R,\ H] \xrightarrow{-H^+} \text{4-R-1,3-(OH)}_2C_6H_3$$

в) $$R-\overset{+}{N}\lt + H\ddot{N}C_5H_{10} \longrightarrow [R-\overset{+}{N}HC_5H_{10}] \xrightarrow{-H^+} RNC_5H_{10}$$

Наши опыты показали, что при алкилировании спиртов йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием (схема II,а) имеет место образование ра-

цемических α-фенэтилалкиловых эфиров [10]. Однако, чтобы иметь возможность на основании этих данных сделать вывод о механизме реакции, было необходимо доказать, что йодистый N-триметил-α-фенэтиламмоний в условиях наших опытов не подвергается рацемизации еще до вступления в реакцию алкилирования. Необходимо также было показать, что сами α-фенэтилалкиловые эфиры в условиях опыта не рацемизуются. Первое было доказано следующим образом: реакция алкилирования была не доведена до конца и было показано, что не вступивший в реакцию йодистый N-триметил α-фенэтиламмоний сохранил свою оптическую активность. Опытным путем было показано также, что оптически активные α-фенэтилалкиловые эфиры в условиях опыта не рацемизуются. Совокупность всех этих данных приводит к выводу, что алкилирование спиртов йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием протекает по асинхронному механизму (схема I,б).

Нами было изучено также алкилирование фенолов (резорцина и флороглюцина) оптически активным йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием (схема II,б). При этом оказалось, что получающиеся продукты алкилирования — α-фенэтилфенолы оптической активностью не обладают. Не обладает оптической активностью также продукт их мягкого окисления — α-фенилпропионовая кислота [11]

$$\underset{D}{Ph-\overset{*}{C}H(CH_3)-\overset{+}{N}Me_3} \rightarrow \underset{DL}{Ph-\overset{*}{C}H(CH_3)-C_6H_3(OH)_2} \xrightarrow{KMnO_4} \underset{DL}{Ph-CH(CH_3)-COOH}$$

Так как алкилирование фенолов происходило аналогично алкилированию спиртов с полной потерей оптической активности в передаваемом радикале, то следовало предполагать, что и эта реакция имеет механизм, включающий промежуточное образование иона карбония. Эта точка зрения нашла подтверждение в том, что, как это было показано в опытах по алкилированию дейтерорезорцина, в процессе алкилирования в α-фенэтильном радикале происходит обмен водорода на дейтерий.

По данным Курсанова и Сеткиной [12], ионы карбония обладают способностью в присутствии доноров дейтерия обменивать атомы водорода, стоящие у α-атома углерода (по отношению к карбониевому центру), на дейтерий. Поэтому образование в нашем опыте α-фэнэтилрезорцина, содержащего дейтерий в фенэтильной группе, является дополнительным подтверждением того, что алкилирование фенолов имеет асинхронный механизм, включающий промежуточное образование иона карбония, т. е. что реакция идет по схеме I,б.

Далее была изучена реакция алкилирования йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием аминов — пиперидина и морфолина. Продуктами этой реакции являются N-фенэтилированные амины (схема II,в). В отличие от рассмотренных выше случаев алкилирования спиртов и фенолов, алкилирование аминов (морфолина и пиперидина) протекало с обращением конфигурации у асимметрического атома углерода. Так, при нагревании йодистого *D*-N-триметил-α-фенэтиламмония с пиперидином образуется левовращающий N-α-фенэтилпиперидин, а при нагревании *L*-соли с морфолином правовращающий N-α-фенэтилморфолин. Путем встречного синтеза мы показали, что выделенный нами левовращающий N-α-фенэтилпиперидин имеет *L*-конфигурацию. Из этого следует, что при взаимодействии йодистого N-триметил-α-фенэтиламмония с пиперидином, а также, по-видимому, и с морфолином, имеет место обращение конфигурации α-фенэтильного радикала [13].

Приведенные данные показывают, что реакция алкилирования йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием аминов (пиперидина и морфолина) протекает по синхронному механизму (схема I,а).

Однако оптическая чистота N-α-фенэтилпиперидина, полученного путем алкилирования пиперидина йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием, непостоянна и уменьшается в случае большей продолжительности реакции. Этот факт, вероятно, может быть объяснен тем, что в присутствии избытка пиперидина и ионов водорода продукт реакции постепенно рацемизуется за счет последующей реакции симметричного алкилирования пиперидина катионом N-α-фенэтилпиперидиния:

$$C_5H_{10}\ddot{N}H + \underset{L}{CH_3\text{—}\overset{Ph}{\overset{|}{C}}H\text{—}\overset{+}{N}HC_5H_{10}} \rightleftharpoons \underset{D}{C_5H_{10}\overset{+}{N}H\text{—}\overset{Ph}{\overset{|}{C}}H\text{—}CH_3} + HNC_5H_{10}$$

Общим выводом из полученных нами данных является то, что алкилирование катионом замещенного α-фенэтиламмония нуклеофильных молекул может идти как по синхронному, так и по асинхронному механизму. При этом механизм реакции определяется при прочих равных условиях силой основности алкилируемого вещества: более сильные основания — амины — алкилируются по синхронному механизму, а такие слабые основания, как спирты и фенолы,— по асинхронному механизму.

Наш вывод о влиянии силы основности замещающего вещества на механизм реакции алкилирования находит известную аналогию в данных Ингольда по изучению кинетики сольволиза катиона триметилсульфония основаниями различной силы [14]. Данные Ингольда свидетельствуют о специфическом влиянии силы основности алкилируемого основания на скорость реакции замещения, причем с увеличением силы основности скорость бимолекулярного замещения (S_N2) увеличивается значительно, а мономолекулярного (S_N1) остается без изменения. Следовательно, можно полагать, что механизмы реакций алкилирования, как изученные Ингольдом, так и изученные нами, подчиняются общей закономерности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

***L*-N-диметил-α-фенэтиламин.** 118 *г* чистого *D*-виннокислого *L*-α-фенэтиламина, полученного по методу Ингерсолла [15], 125 *мл* 85%-ной муравьиной кислоты и 120 *мл* 30%-ного формалина нагревались на кипящей водяной бане 5 час., после чего было добавлено 60 *мл* соляной кислоты ($d = 1{,}18$); вода и муравьиная кислота отогнаны в вакууме. Остаток растворялся в воде, подщелачивался 8 *N* NaOH и перегонялся с паром. Дистиллат (~0,9 *л*) встряхивался с 20 *мл* уксусного ангидрида, подщелачивался и извлекался бензолом. Продукт реакции перегонялся на колонке высотой 40 *см*, наполненной одиночными витками стеклянной спирали. Получено 51,4 *г* *L*-N-диметил-α-фенэтиламина с т. кип. 90,5—91,5° (26 *мм*); n_D^{20} 1,5034; d_4^{20} 0,9055; $[\alpha]_D^{25} = -71{,}2°$ (без растворителя).

***D*-N-диметил-α-фенэтиламин** был получен аналогичным образом метилированием *L*-яблочнокислого *D*-α-фенэтиламина [10]. Выход *D*-N-диметил-α-фенэтиламина 81%; т. кип. 71° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5024; d_4^{20} 0,9030; $[\alpha]_D^{23} = +70{,}8$—71,6° (без растворителя).

Йодистый *D*-N-триметил-α-фенэтиламмоний [10]. 44,4 *г* *D*-N-диметил-α-фенэтиламина, растворенного в 250 *мл* абсолютного эфира, и 57,0 *г* йодистого метила оставлялось стоять в течение ночи, затем кипятилось с обратным холодильником 3 часа, отгонялся эфир, остаток растворялся при нагревании в 200 *мл* ацетона, охлаждался (добавлялось 200 *мл*

абсолютного эфира) и оставлялся кристаллизоваться. Выход йодистого *D*-N-триметил-α-фенэтиламмония около 90%; т. пл. 157—157,5°; $[\alpha]_D^{20} = +12,3°$ (в H_2O, C = 8,8°).

Аналогично был получен йодистый *L*-N-триметил-α-фенэтиламмоний с т. пл. 157—157,5°; $[\alpha]_D^{20} = -12,3°$ (в H_2O, C = 8,8°) и йодистый *DL*-N-триметил-α-фенэтиламмоний (т. пл. 147—148°).

Алкилирование спиртов йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием осуществлялось путем нагревания соли аммония с соответствующим спиртом. Алкилирование метилового и этилового спиртов проводилось в запаянных ампулах, н. бутилового спирта — при нагревании с обратным холодильником. Продукты реакции промывались водой, 0,2—0,5 *N* раствором кислоты, раствором соды, сушились и перегонялись.

Изучение возможности рацемизации α-фенэтилметилового эфира в условиях опыта. *D*-α-Фенэтилметиловый эфир был получен метилированием *D*-α-фенэтилового спирта, полученного, в свою очередь, из *L*-N-диметил-α-фенэтиламина и метилового эфира бензойной кислоты [16].

0,1 *M* *L*-N-диметил-α-фенэтиламина 0,2 *M* метилового эфира бензойной кислоты нагревалось в колбе с обратным холодильником 16 час. при 195°, после чего реакционная смесь гидролизовалась кипячением (в течение 6 час.) с раствором 22 *г* KOH в 200 *мл* H_2O и 150 *мл* спирта. Продукты реакции выливались в воду, органические вещества экстрагировались бензолом. Бензольная вытяжка промывалась 2*N* H_2SO_4, водой и сушилась K_2CO_3. В результате перегонки получено 5,8 *г* *D*-α-фенэтилового спирта (выход 48%), т. кип. 85—86° (9 *мм*); n_D^{21} 1,5271; d_4^{21} 1,001; $[\alpha]_D^{21} = 39,6°$ (без растворителя). 4,80 *г* полученного таким образом *D*-α-фенэтилового спирта прибавлялось к 50 *мл* 1,56 *N* раствора трет. амилата натрия в толуоле и при 30—35° добавлялось 8 *мл* йодистого метила. Через 2 часа перемешивание прекращалось и продукты реакции выливались в воду. Органический слой отделялся, промывался H_2O и сушился поташом. В результате двукратной перегонки получено 2,15 *г* *D*-α-фенэтилметилового эфира; т. кип. 52° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4935; d_4^{20} 0,9407; $[\alpha]_D^{20} = +116,8°$ (без растворителя).

1,74 *г* *D*-α-фенэтилметилового эфира, 5,2 *г* солянокислого триметиламина и 12 *мл* н. бутилового спирта нагревалось 6 час. при 124 ± 1°. Выделенный α-фенэтилметиловый эфир (0,7 *г*) с т. кип. 51—52° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4928; d_4^{20} 0,940 имел $[\alpha]_D^{20} = +112,5°$ (без растворителя), т. е. сохранил 96,5% исходной оптической активности.

Алкилирование фенолов йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием проводилось путем нагревания соли аммония с взятым в избытке соответствующим фенолом в атмосфере азота. Продукты реакции обрабатывались 0,5 *N* серной кислотой, экстрагировались эфиром. Дальнейшая обработка велась следующим образом:

а) При алкилировании резорцина. Эфирный раствор извлекался 4*N* NaOH, полученный раствор подкислялся и выделившаяся смесь резорцина и продуктов его алкилирования экстрагировалась эфиром. Оставшийся после отгонки эфира остаток обрабатывался бензолом и нерастворимый резорцин отфильтровывался. Маточный раствор выпаривался и α-фенэтилрезорцин перегонялся в вакууме.

б) При алкилировании флороглюцина. Плохо растворимый в эфире флороглюцин отфильтровывался, эфирный раствор промывался водой, сушился сульфатом магния. После отгонки растворителя оставался некристаллизующийся остаток α-фенэтилфлороглюцина. Этот материал был непосредственно использован для окисления в α-фенилпропионовую кислоту.

Окисление α-фенэтилфенолов в α-фенилпропионовую кислоту осуществлялось по методу, разработанному Хартом [17]. Пример: к раствору 4,57 *г* α-фенэтилрезорцина в 350 *мл* ацетона при размешивании прибавлял-

ся охлажденный до 10—12° раствор 25,6 *г* $KMnO_4$ в 1,2 *л* воды. Скорость прибавления раствора регулировалась таким образом, чтобы температура реакционной массы оставалась в пределах 24—26°. После прибавления всего раствора перманганата размешивание продолжалось в течение 30 мин., после чего реакционная смесь осторожно подкислялась 4 *N* серной кислотой и прибавлялся раствор бисульфита натрия для растворения выпавшей двуокиси марганца. Реакционная смесь экстрагировалась хлористым метиленом, экстракт промывался водой, затем встряхивался

Таблица

Результаты алкилирования йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием

Алкилируемое вещество	Соль аммония и ее оптическая чистота в %	Молярное отношение соль аммония: алкилируемое вещество	Температура в °С	Продолжительность реакции в часах	Продукт реакции	Свойства продукта реакции
CH_3OH	*D* (I)100	0,250	136±1	5	$PhCHCH_3$ | OCH_3	Т. кип. 68,5—69,5° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4851; $[\alpha]_D^{20}=0\pm0{,}2°$*
C_2H_5OH	*D* (I)100	0,238	136±1	11	$PhCHCH_3$ | OC_2H_5	Т. кип. 60,5—61,0° (8 *мм*); $[\alpha]_D^{20}=0\pm0{,}2°$
n-C_4H_9OH	*L* (I)59,8	0,294	125±3	5,5	$PhCHCH_3$ | OC_4H_9	Т. кип. 90,5±91,0 (8*мм*); n_D^{20} 1,4812; d_4^{20}0,902; $[\alpha]_D^{20}=0{,}1\pm0{,}2°$
OH —OH	*D* (I)100	0,500	175±2	6	Ph—CH—CH₃ —OH OH	Т. кип. 189—192° (2 *мм*); т. пл. 78,0—79,0° (из бензола-гексана); $[\alpha]_D^{20}=0\pm0{,}2°$ Бис-*p*-нитробензоат; т. пл. 143,5—144°
HO— —OH OH	*D* (I)100	0,75	155±1	6	$PhCHCH_3$ HO— —OH OH	Продукт окисления — α-фенилпропионовая кислота; т. кип. 146—148° (12 *мм*); n_D^{20}1,5210; $[\alpha]_D^{20}=0\pm0{,}2°$
HN (пирролидин)	*D* (I)100	0,33	125±1	12	$PhCHCH_3$ | N	Т. кип. 118—119° (9 *мм*); n_D^{18} 1,5292; d_4^{18}0,9622; $[\alpha]_D^{18}=-7{,}5°$ (в метаноле, С=8,1)
HN (пиперидин)	*D* (I)100	0,33	125±1	3	$PhCHCH_3$ | N	Т. кип. 118—119° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5279; d_4^{20} 0,9604; $[\alpha]_D^{20}=-15{,}6°$ (в метаноле, С = 9,1)
HN O	*L* (I) 61	0,25	135±1	4,5	$PhCHCH_3$ | N O	Т. кип. 123—123,5° (8 *мм*); n_D^{20}1,5278; d_4^{20} 1,028; $[\alpha]_D^{18}=16{,}2°$ (в 90%-ном-этаноле, С = 14,6)

* Выделенный обратно после 5-час. нагревания (путем осаждения абсолютным эфиром) и последующей кристаллизации из ацетона-эфира не вступивший в реакцию йодистый N-триметил-α-фенэтиламмоний имел т. пл. 142,6—143,5°; $[\alpha]_D^{20}=11{,}5°$, что соответствует 94%-ному сохранению оптической чистоты.

с 2 N раствором соды. Щелочной раствор после фильтрования подкислялся 4 N серной кислотой. Выделившаяся кислота извлекалась хлористым метиленом; полученный экстракт сушился $MgSO_4$. После удаления растворителя перегонялась α-фенилпропионовая кислота. Выход 1,34 *г*; т. кип. 147—149° (14 *мм*) (после двукратной перегонки); n_D^{20} 1,5228. По литературным данным [17] α-фенилпропионовая кислота имеет т. кип. 145—148° (15 *мм*) n_D^{20} 1,5210. Полученная кислота оказалась оптически неактивной ($[\alpha]_D^{20} = 0 \pm 0{,}2°$). Найден эквивалент нейтрализации 150,6; вычислен 151,1. Найдено: С 71,46, Н 6,65%. $C_9H_{10}O_2$. Вычислено: С 71,97; Н 6,71%. S-Бензилтиурониевая соль; т. пл. 143—144°. *p*-Бромфенациловый эфир; т. пл. 62—63°.

Взаимодействие йодистого *DL*-N-триметил-α-фенэтиламмония с дейтерорезорцином. 27.5 *г* резорцина и 6,0 *мл* окиси дейтерия помещалось в перегонную колбу. Легким нагреванием содержимое колбы гомогенизировалось. Вода отгонялась в вакууме и собиралась в охлаждаемом жидким азотом приемнике. После удаления всей воды перегонялся дейтерорезорцин; т. кип. 163—166° (17 *мм*); выход 26,8 *г*. Вода, полученная при сожжении дейтерорезорцина, обладала избыточной плотностью 18 500 γ/*мл*.

Смесь 29,1 *г* йодистого *DL*-N-триметил-α-фенэтиламмония и 18,5 *г* дейтерорезорцина нагревалась в азоте при 172±2° в течение 3 час. Было получено 8,42 *г* дейтеро-α-фенэтилрезорцина с т. кип. 197—198° (4 *мм*); т. пл. 77,5—78,5° (из смеси бензола и н. гексана). 7,13 *г* дейтеро-α-фенэтилрезорцина окислялось в α-фенилпропионовую кислоту. Было получено 1,55 *г* вещества с т. кип. 154—156° (18 *мм*); n_D^{20} 1,5229.

Вода, полученная при сожжении α-фенилпропионовой кислоты, имела избыточную плотность 416 γ/*мл*, что составляет 9,6% от величины, рассчитанной для обменного равновесия.

Алкилирование аминов йодистым N-триметил-α-фенэтилламмонием осуществлялось нагреванием с обратным холодильником соли аммония с амином в атмосфере азота. Продукты реакции подщелачивались и выделившиеся амины экстрагировались бензолом и после отгонки бензола перегонялись в вакууме.

***L*-N-α-Фенэтилпиперидин** был получен нагреванием 0,1 *M* *L*-α-фенэтиламина* (в тройном объеме эфира) с 0,042 *M* 1,5-дибромпентана [13]. В результате разгонки продуктов реакции было получено 5,93 *г* *L*-α-фенэтиламина с т. кип. 68—69° (8 *мм*) и 7,48 *г* *L*-N-α-фенэтилпиперидина с т. кип. 114—114,5° (7 *мм*). Последнее вещество обладало следующими константами: d_4^{20} 0,9606; n_D^{20} 1,5268; $[\alpha]_D^{20} = -33{,}0°$ (в метаноле С = 7,2). Пикрат имеет т. пл. 178—178,5°.

Результаты опытов сведены в таблицу.

ВЫВОДЫ

1. Методом стереохимической индикации изучен механизм реакций алкилирования спиртов, фенолов и аминов оптически активным йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием.

2. Механизм реакции алкилирования зависит от силы основности алкилируемого реагента. Спирты и фенолы, обладающие слабыми основными свойствами, алкилируются по асинхронному механизму, а более сильные основания, амины, по синхронному.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23. XI. 1957

* Получен по описанному в литературе методу (15); $[\alpha]_D^{20} = -39{,}8°$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Брестер и Э. А. Элиэль, Орг. реакции 7, 146 (1956).
2. H. Hellmann, Angew. Chem. 65, 473 (1953).
3. В. Н. Сеткина, О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных аммониевых соединений, Докторская диссертация, М., 1950.
4. Е. Д. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1933, 69.
5. C. K. Ingold, Struct. and Mechanism in Organ. Chem. 1953, 326—327.
6. J. Read, J. Walker., J. Chem. Soc. 1934, 308.
7. H. R. Snyder, J. H. Brewster, J. Amer. Chem. Soc. 71, 291 (1949).
8. W. A. Cowdry, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Mastermann, C. Scott, J. Chem. Soc. 1937, 1252.
9. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1953, 2845; C. K. Ingold, Struct. and Mechanism in Organ. Chem. 1953, 352.
10. Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, Докл. АН СССР 113, 607 (1957).
11. Д. Н. Курсанов и С. В. Витт, Докл. АН СССР 113, 1066 (1957).
12. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов и А. Л. Либерман, Докл. АН СССР 85, 1045 (1952).
13. Д. Н. Курсанов и С. В. Витт, Докл. АН СССР 113, 1283 (1957).
14. J. L. Gleave, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1935, 236.
15. А. Ингерсолл, Синтезы органических препаратов, И.Л.—М., 1940, стр. 526.
16. С. В. Витт и Р. В. Кудрявцев, Ж. общ. химии 27, 2799 (1957).
17. H. Hart, H. S. Elenterio, J. Amer. Chem. Soc. 76, 516 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

СООБЩЕНИЕ 9. ОБ АУТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Поликонденсация эфиров α-аминокислот в присутствии кислого инициирующего агента (двуокиси углерода) является, как было показано ранее [1—3], аутокаталитическим процессом ступенчатого удлинения пептидных цепей. Согласно предложенному механизму реакции [1], рост пептидных цепей происходит за счет взаимодействия симметричного карбамата эфира аминокислоты $R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^{+-}\cdot OOC\cdot NH\cdot CHR\cdot COOR'$ с аминной группой пептида (или аминокислоты в случае рождения новой цепи) с образованием несимметричного карбамата $R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^{+-}\cdot OOC\cdot(NH\cdot CHR\cdot CO)_nOR'$ $(n = 2,3...)$ Последний распадается с выделением пептида, содержащего на один аминокислотный остаток больше, чем исходный пептид. Одновременно происходит регенерация инициатора (двуокиси углерода) и частично мономера.

$$R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^+\cdot{}^-OOC\cdot NH\cdot CHR\cdot CO\boxed{OR' + H}(HN\cdot CHR\cdot CO)_nOR' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^+\cdot{}^-OOC\cdot NH\cdot CHR\cdot CO(NH\cdot CHR\cdot CO)_nOR' \xrightarrow{R'OH}$$

$$\longrightarrow NH_2\cdot CHR\cdot COOR' + CO_2 + H(NH\cdot CHR\cdot CO)_{n+1}OR'$$

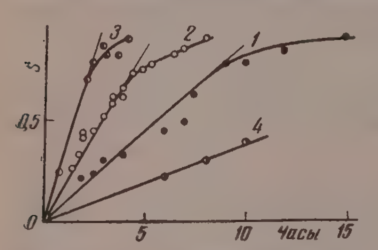
В предыдущем сообщении [2] были приведены данные о кинетике расхода мономера (этилового эфира глицина) при разных начальных концентрациях инициатора. При этом было показано, что скорость расхода мономера не зависит от способа введения начального количества инициатора — добавкой к мономеру газообразной двуокиси углерода или соответствующего количества карбамата. Эти данные находятся в соответствии с предположенным механизмом инициирования двуокисью углерода [1], где роль истинного мономера была приписана симметричному карбамату эфира α-аминокислоты. Согласно рассматриваемой схеме реакции, скорость распада мономера должна увеличиваться пропорционально начальной концентрации инициатора.

Однако уже при сравнительно небольших начальных относительных молярных концентрациях инициатора ξ_0 ($\xi_0 \geqslant 0{,}06$) начинает заметно уменьшаться величина k/ξ_0, где k — экспериментальная константа скорости расхода мономера. Это явление можно объяснить тем, что скорость присоединения мономера к пептидам увеличивается с ростом их молекулярного веса. Следовательно, k/ξ_0 может уменьшаться с ростом концентрации инициатора, так как в этом случае уменьшается средняя степень полимеризации продуктов поликонденсации.

Настоящая работа была поставлена с целью проверки предположения об аутокаталитическом характере реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Очевидно, что данные о кинетике расхода мономера не могли быть использваны для этой цели, а поэтому такая проверка не была сделана ранее [2]. Для решения поставленной задачи был измерен выход и изучен состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования реакционной смеси, образовавшейся при поликонденсации этилового эфира глицина, продукты реакции подвергались фракционированию [3]. Непрореагировавший мономер и побочный продукт реакции — этанол — извлекались эфиром. Выход продуктов реакции, выпадавших после обработки эфиром в виде твердого осадка (твердая фаза), определялся взвешиванием. Твердая фаза состояла из этиловых эфиров глициловых пептидов разной длины и дикетопиперазина. Полнота и избирательность извлечения мономера контролировались методом хроматографии на бумаге. В твердой фазе определялись концентрация аминного азота (по Ван-Слайку) и содержание дикетопиперазина, трипептида и «тетрапептидной» фракции методом дифференцированного титрования [4]. Было проделано несколько серий опытов при начальных относительных молярных концентрациях двуокиси углерода ξ_0 0,01, 0,02, 0,04 и 0,08, которые были приняты ранее [2,3]. Все опыты ставились при 40±0,01°.



Фиг. 1. Выход твердой фазы S (в граммах на грамм исходного мономера):
1—ξ_0 0,02, 2—ξ_0 0,04; 3—ξ_0 0,08; 4—ξ_0 0,01

Данные о выходе твердой фазы приведены на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что выход твердой фазы относительно исходной навески мономера (S) для начального периода реакции пропорционален времени. Замедление накопления твердой фазы наблюдается уже на сравнительно поздних этапах реакции, когда реакционная масса начинает отвердевать за счет выпадения большого количества не растворимых в мономере дикетопиперазина и сравнительно длинных (тетра- и более длинных) пептидов. Таким образом, пока поликонденсация проходит в жидкой фазе, выход продуктов реакции (твердой фазы) может быть описан формулой $S = gt$. Величины коэффициента g приведены в табл. 1.

Таблица 1

Постоянная выхода твердой фазы g * и концентрация аминного азота ν **

ξ_0	$g \cdot 10^5$	$\nu \cdot 10^2$
0,01	0,586	3,76
0,02	1,29	3,57
0,04	2,64	4,03
0,08	4,63	4,52
0,16	—	4,75

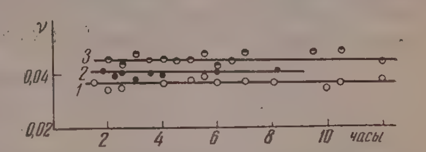
* В *г. сек* на грамм исходного мономера.

** В граммах на грамм твердой фазы.

Из данных табл. 1 видно, что величина коэффициента растет пропорционально росту начальной концентрации инициатора (с точностью до ±7,0%), т. е. $g = g_0\xi_0$. Рассчитанная величина коэффициента скорости выхода твердой фазы (в граммах на моль исходного мономера): $g_0 = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$ *г. мол*$^{-1}$. Оказалось, что концентрация аминного азота в твердой фазе (ν) при постоянной начальной концентрации инициатора не меняется во времени (начиная с момента расхода мономера не более 5%). Этот несколько неожиданный факт наблюдался для значений ξ_0 0,02, 0,04 и 0,08.

Постоянство концентрации аминного азота твердой фазы во времени наблюдается в среднем с точностью ±4,0% от величин, приведенных в табл. 1 (фиг. 2).

Изменение концентрации аминного азота в твердой фазе обусловливается следующими процессами: 1) изменением содержания дикетопиперазина в твердой фазе — $[(\Delta\nu)_д]$; 2) ростом средней степени полимеризации пептидной фракции твердой фазы — $[(\Delta\nu_р)]$; 3) образованием новых цепей $[(\Delta\nu)_н]$. Ранее нами было показано, что концентрация дикетопиперазина монотонно падает во времени [4]. При повторении этих измерений в настоящей работе мы получили подтверждение полученных ранее данных. Следовательно, $(\Delta\nu)_д > 0$. Так же к увеличению концентрации аминного азота приводит образование новых цепей $[(\Delta\nu)_н > 0]$, так как дипептид является компонентом твердой фазы с наибольшим содержанием аминного азота. Так как при постоянном ξ_0 концентрация аминного азота твердой фазы ν не меняется $\Delta\nu = (\Delta\nu)_д + (\Delta\nu)_р + (\Delta\nu)_н = 0$. Таким образом, по абсолютной величине $|\Delta\nu_р| > |(\Delta\nu)_н|$, т. е. изменение аминного азота, а следовательно и расхода мономера, происходит с большей скоростью за счет роста пептидных цепей, чем за счет образования новых. При этом следует иметь в виду, что при одинаковом увеличении выхода твердой фазы образование новых цепей более заметно сказывается на изменении аминного азота, чем рост длины цепей. Поэтому постоянство концентрации аминного азота может объясняться большей скоростью образования три- и более длинных пептидов, чем дипептида.



Фиг. 2. Концентрация аминного азота ν в твердой фазе (в граммах на грамм твердой фазы):
1—ξ_0 0,02; 2—ξ_0 0,04; 3—ξ_0 0,08

Таблица 2

Суммарное содержание пептидов N (в молях на моль исходного мономера) в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина

Время в часах	N_1*	N_2**
1	0,0140	0,0121
2	0,0290	0,0242
2,5	0,0355	0,0308
3	0,0374	0,0354
4	0,0470	0,0485
5	0,0575	0,0615

* $N_1 = \frac{S\nu}{14}$ (S в граммах на моль исходного мономера).

** $N_2 = \nu_1 - m$, где ν_1 и m — содержание аминного азота [5] и мономера (в молях на моль исходного мономера) в нефракционированном продукте поликонденсации этилового эфира глицина.

Общее содержание аминного азота (в молях) в твердой фазе равно молярному содержанию пептидов N в твердой фазе, которое растет пропорционально времени вместе с накоплением и ростом твердой фазы

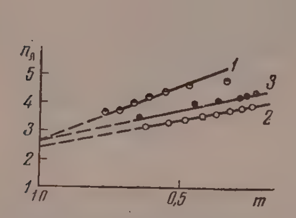
$$N = g\nu t,$$

т. е. накопление пептидов при поликонденсации этилового эфира глицина проходит по нулевому порядку. Общее содержание пептидов для случая ξ_0 0,02 нами было рассчитано еще другим путем: из содержания аминного азота в суммарном, нефракционированном продукте поликонденсации ν_1 [5] и непрореагировавшего мономера m [1].

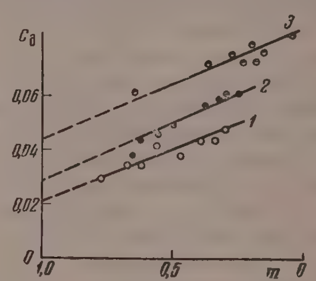
Как видно из табл. 2, данные, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем соответствии. Измерение концентрации дикетопиперазина производилось «медным» методом [4] и по приросту концентрации аминного азота в твердой фазе после щелочного гидролиза. Оба метода давали хорошо совпадающие величины. Полученные при данном исследовании значения концентрации дикетопиперазина весьма точно совпадали с величинами, полученными ранее [3]. Из концентрации аминного азота и

дикетопиперазина в твердой фазе были рассчитаны величины средней степени полимеризации линейной (пептидной) фракции твердой фазы — $n_л$.

Если графически изобразить полученные данные как функцию расхода мономера (фиг. 3), то обращают на себя внимание следующие обстоятельства: 1) рост средней степени полимеризации $n_л$ пропорционален расходу мономера. Следовательно, увеличение длины пептидов происходит путем присоединения к пептидам одного аминокислотного остатка (ступенчатый рост цепи); 2) процесс поликонденсации этилового эфира глицина делится на две стадии: первая стадия — сравнительно быстрое образование некоторого количества коротких (три-) пептидов и вторая стадия — медленный рост их длины. Важной особенностью первой стадии реакции является образование трипептида (на фиг. 3 экстраполированные прямые пересекаются с осью ординат при значениях $n_л \sim 3$). Это находится в соответствии с наблюденным нами ранее отсутствием заметного количества эфира дипептида в продуктах поликонденсации [3] и указывает на то, что накопление пептидов начинается с образования некоторого количества трипептида.



Фиг. 3. Зависимость средней степени полимеризации исходной фракции $n_л$ от расхода мономера m:
1—$\xi_0$0,02; 2—$\xi_0$0,04; 3—$\xi_0$0,08



Фиг. 4. Выход дикетопиперазина $C_д$ (в граммах на грамм исходного мономера):
1—$\xi_0$0,02; 2—$\xi_0$0,04; 3—$\xi_0$0,08

Первой, наиболее медленной реакцией при поликонденсации этилового эфира глицина является образование дипептида, который относительно быстро превращается в трипептид и, следовательно, в более длинные пептиды и в дикетопиперазин. По мере накопления и роста их длины увеличивается относительная скорость расхода мономера на рост цепей. Относительная скорость образования новых цепей — дипептида и соответственно дикетопиперазина, — падает. Следовательно, в начале реакции должно происходить более быстрое накопление дикетопиперазина в твердой фазе, отмеченное нами еще ранее [3]. На более поздних стадиях содержание дикетопиперазина растет настолько медленно, что его относительная концентрация в твердой фазе падает [3]. Количество дикетопиперазина, образовавшегося в первой стадии реакции, увеличивается при увеличении начальной концентрации инициатора, так как при этом увеличивается выход реакции образования новых цепей (фиг. 4).

Наличие двух стадий реакции, неравенство скорости взаимодействия мономера с пептидами и с мономером позволяют объяснить таким образом основные явления, наблюдаемые при изучении изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина во времени.

ВЫВОДЫ

1. В продуктах поликонденсации этилового эфира глицина измерен выход пептидов и дикетопиперазина.

2. Поликонденсация этилового эфира глицина является автокаталитическим процессом ступенчатого роста пептидных цепей.

3. Рост пептидных цепей происходит с большей скоростью, чем образование новых.

4. Обнаружены две стадии реакции поликонденсации этилового эфира глицина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 642.
2. Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко и К. Т. Порошин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1328.
3. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 974, 1957, 174, 563.
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 773; 1956, 626.
5. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1112.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Я. Т. ЭЙДУС и М. Б. ОРДЯН

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 22. К ВОПРОСУ О ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЦИКЛОПЕНТЕНОМ

При исследовании отношения циклопентена к реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами [1] было показано [2], что в обычных условиях этой реакции выход продуктов, кипящих выше исходного циклоолефина, составлял 33% на пропущенную СО или 4% на исходный циклопентен. После полного гидрирования этих продуктов в них найдено примерно 45% метилциклопентана, 20% этилциклопентана, 15% пропилциклопентана и этилциклогексана и по 10% циклогексана и метилциклогексана. Отношение метилциклопентана и циклогексана (82 : 18) было почти в два раза больше равновесного (70 : 30) [3].

Представляло интерес выяснить вопрос о пути образования в рассматриваемой реакции углеводородов с шестичленным циклом. Можно было предположить, что они возникают в результате вторичной реакции изомеризации углеводородов с пятичленным циклом, при котором в результате гидроконденсации с СО в боковой цепи появились алкильные радикалы; тем самым принималось бы, что катализатор гидроконденсации активен в процессах расширения пятичленных циклов, а следовательно и в обратных реакциях сужения шестичленных циклов. Однако такое предположение не находится в согласии с тем обстоятельством, что в продуктах гидроконденсации СО с циклогексеном [4] после гидрирования содержались циклогексан, метилциклогексан и 1,2-диметилциклогексан и найдены только следы циклопентановых углеводородов, несмотря на благоприятные термодинамические условия их образования. Поэтому можно было допустить, что расширение пятичленного цикла при гидроконденсации СО с циклопентеном связано с самим процессом гидроконденсации и не определяется активностью катализатора в реакции изомеризации гомологов циклопентена или циклопентана в циклогексеновые или циклогексановые углеводороды.

Для выяснения этого вопроса в настоящей работе изучалась возможность реакций изомеризации с расширением пятичленного цикла на катализаторе гидроконденсации при аналогичных условиях. Были проведены опыты с 1-метилциклопентеном-1, пропущенным над контактом в токе N_2 и H_2, и метилциклопентаном в токе H_2 и смеси H_2 и СО. Одновременно изучалась возможность при этом гидрогенолиза и гидрокрекинга этих углеводородов, а также циклопентана, поскольку он образуется в качестве основного продукта реакции (с выходом до 35%) при гидроконденсации СО с циклопентеном [2]. Были проведены опыты со смесью циклопентана и водорода, а для сравнения — и с н. пентаном в токе H_2. Изучение гидрогенолиза и в особенности гидрокрекинга указанных углеводородов в условиях реакции гидроконденсации (190° и атмосферном давлении), имеющее самостоятельный интерес, должно было также способствовать выяснению механизма последней и, в частности, вопроса о том, образуются ли алкильные боковые цепи при пятичленном цикле из молекул окиси углерода или же из исходного циклоолефина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущих работах [1—3]. Исходные углеводороды, константы которых даны в табл. 1 и близки к приведенным в литературе, поступали из автоматической бюретки в стеклянную реакционную трубку диаметром 12 *мм*. Последняя содержала 30 *мл* (22 *г*) катализатора, обычно применяемого в реакции гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Перед опытами контакты активировались или регенерировались обычным путем; их активность проверялась до регенерации на реакцию гидрополимеризации этилена под действием малых количеств CO и была достаточно высока (более 500 *мл/м*^{3}). Все опыты проводились при 190° и атмосферном давлении. Жидкие катализаты, полученные в опытах, сушились над безводной сернокислой медью и разгонялись на колонке с насадкой из медных треугольных витков эффективностью в 40 теоретических тарелок (табл. 1).

1-Метилциклопентен-1 в токе азота. При пропускании над контактом 1-метилциклопентена-1 в слабом токе N_2 (опыт 347, табл. 1) исходный циклоолефин не претерпел никаких изменений. Аналогично ведет себя и циклопентен [2] (опыт 315, табл. 1). Опыт 347 был проведен после пропускания над свежевосстановленным контактом 97 азота (8 *л*) и затем 6 *мл* 1-метилциклопентена-1 при 190° с целью удаления водорода с поверхности контакта. Эта порция циклоолефина по выходе из реакционной трубки имела пониженный показатель лучепреломления n_D^{20} 1,4315, вследствие частичного гидрирования исходного углеводорода водородом, адсорбированным на катализаторе. Отходящий газ в опыте 347 состоял из азота.

1-Метилциклопентен-1 в токе водорода. Отходящий газ, полученный при пропускании 1-метилциклопентена-1 над контактом в токе H_2 (опыт 348, табл. 1), имел состав: CO_2 0,5%, C_nH_{2n} 3,5%, H_2 84,0% и C_nH_{2n+2} 12,0%. Жидкий катализат содержал 50,4% непредельных углеводородов (бромное число 98); при нагревании до 22° из него выделилось 25 *мл* газа, сконденсировавшегося при —80°. Катализат в количестве 33,5 *мл* был прогидрирован над платинированным углем с добавкой H_2PtCl_6 при комнатной температуре [5]; при этом поглотилось 3,2 *л* (НТД) водорода. Гидрогенизат (d_4^{20} 0,7488; n_D^{20} 1,4100) в количестве 27 *мл* был разогнан на колонке. Отобранные фракции и их константы приведены в табл. 2. Основная фракция II по константам представляла собой чистый метилциклопентан. Литературные данные [6]: т. кип. 71,81°; d_4^{20} 0,7486; n_D^{20} 1,4098. Смесь этой фракции с остатком была качественно исследована методом комбинационного рассеяния света *. Найдено, что смесь состоит главным образом из метилциклопентана. Обнаружены также наиболее яркие линии циклогексана: 802 (4), 1029 (3ш) и 1267 (2). Фракция I (табл. 2), ближе не исследованная, по-видимому представляет собой смесь метилциклопентана с изомерными гексанами, которые могли образоваться в результате незначительного гидрогенолиза пятичленного цикла.

Метилциклопентан в токе водорода. Катализат, полученный при пропускании метилциклопентана в токе H_2 (опыт 349, табл. 1), не отличался по константам от исходного циклопарафина. При нагревании катализата до 22° выделялось 50 *мл* газа. Отходящий газ представлял собой почти чистый водород.

Метилциклопентан в токе смеси водорода и окиси углерода. Отходящий газ, полученный при пропускании метилциклопентана в токе смеси H_2 и CO (опыт 350, табл. 1), имел состав: CO_2 0,7%, C_nH_{2n} 1,5%, CO 2,0%, H_2 57,2%, C_nH_{2n+2} 38,9%. Жидкий катализат при нагревании до 22° выделил 50 *мл* газа. После этого катализат в количестве 27 *мл* был разогнан на

* Спектры сняты и изучены в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным, за что авторы выражают им свою благодарность.

Таблица 1

Номер опыта	Номер контакта	Длительность опыта в часах	Исходные углеводороды: наименование	D_4^{20}	n_d^{20}	пропущено в *мл*	Пропущено H_2 в *л* (НТД)	Контракция газа в %	Газопаровая фаза: объемная скорость в час$^{-1}$	Газопаровая фаза: состав в мол. %	Жидкий катализат: d_4^{20}	Жидкий катализат: n_D^{20}	Жидкий катализат: выход в объемн. % к исходному углеводороду
315	81	13	Циклопентен	0,7716	1,4221	100	—	—	65	100 C_5H_8	0,7716	1,4221	98,0
316	81	23	»	0,7716	1,4221	200	27,0	90,0	113	65,4 C_5H_8 : 34,6 H_2	0,7583	1,4150	92,5
321	86	77	»	0,7716	1,4221	429	81,8	63,8	72	66,5 C_5H_8 : 28,4 H_2 : 5,1 CO	0,7625	1,4175	96,4
347	97	6	1-Метилциклопентен-1	0,7802	1,4326	41	—	—	66	72,7 C_6H_{10} : 17,3 N_2	0,7801	0,4328	93,2
348	97	6	»	0,7802	1,4326	37	4,8	91,3	71	62,0 C_6H_{10} : 38,0 H_2	0,7648	1,4200	96,2
349	97	7	Метилциклопентан	0,7482	1,4097	38	4,2	2,3	56	64,3 C_6H_{12} : 35,7 H_2	0,7482	1,4098	87,3
350	97	6	»	0,7482	1,4097	37	3,6	40,9	65	63,1 C_6H_{12} : 30,9 H_2 : 6,0 CO	0,7480	1,4047	85,4
351	98	9	Циклопентан	0,7454	1,4065	50	7,5	9,3	65	63,1 C_5H_{10} : 36,9 H_2	0,7424	1,4042	78,0
352	98	8,5	н. Пентан	0,6226	1,3575	50	7,3	—6,4	66	57,5 C_5H_{12} : 42,5 H_2	0,6242	1,3565	88,0

колонке. Отобранные фракции и их константы даны в табл. 3. Основная фракция II (3,4 *мл*) в смеси с остатком исследована методом комбинационного рассеяния света. Найдено, что исследованная смесь представляла, главным образом, метилциклопентан. Циклогексан не обнаружен. По константам фракций I и II видно, что помимо циклопентана они содержали алифатические углеводороды, которые образовались из CO и H_2, о чем свидетельствует и сравнительно большая контракция газа (41%).

Таблица 2

Фракция	Пределы кипения в °C при 760 *мм*	Выход в объемн.%	d_4^{20}	n_D^{20}
I	66,0—71,6	4,0	0,7254	1,4003
II	71,6—71,8	81,5	0,7487	1,4098
Остаток	—	7,0	0,7675	1,4198
Потери	—	7,5	—	—

Таблица 3

Фракция	Пределы кипения в °C при 760 *мм*	Выход в объемн.%	d_4^{20}	n_D^{20}
I	64,5—71,6	2,9	—	1,4001
II	71,6—71,8	89,0	0,7464	1,4094
Остаток	—	3,7	0,7569	1,4176
Потери	—	4,4	—	

Циклопентан в токе водорода. Отходящий газ при пропускании циклопентана с водородом (опыт 351, табл. 1) имел состав (определен с применением метода хроматермографии на силикагеле*) [7]: H_2 45,9%, C_2H_4 3,0%, C_2H_6 32,5%, C_3H_6 1,2%, C_3H_8 5,2% и C_4H_{10} 12,4%. Из жидкого катализата при нагревании до 22° выделено 75 *мл* газа. Катализат, освобожденный от газа, в количестве 31 *мл*, разгонялся на колонке. Отобранные фракции и их константы даны в табл. 4. Основная фракция II представляет собой циклопентан. Фракция I является циклопентаном с примесью н. пентана.

Таблица 4

Фракция	Пределы кипения в °C при 760 *мм*	Выход в объемн.%	d_4^{20}	n_D^{20}
I	45,6—49,2	13,9	0,7417	1,4013
II	49,2	77,4	0,7454	1,4065
Остаток	—	3,2	0,7550	1,4158
Потери	—	5,5	—	—

Таблица 5

Фракция	Пределы кипения в °C при 760 *мм*	Выход в объемн.%	d_4^{20}	n_D^{20}
I	35,6—36,2	11,3	0,6245	1,3566
II	36,2	85,5	0,6261	1,3575
Остаток	—	—	—	—
Потери	—	3,2	—	—

н.Пентан в токе водорода. При пропускании н.пентана в токе водорода (опыт 352, табл. 1) получен отходящий газ состава (определен с применением хроматермографического метода): H_2 67,0%, CO_2 0,4%, C_2H_4 2,0%, C_2H_6 22,8%, C_3H_8 7,8%. Из катализата при нагревании до 22° выделилось 100 *мл* газа состава (определен хроматермографическим методом): H_2 83,6%, C_3H_6 2,0, C_3H_8 2,8% и C_4H_{10} 11,6%. После этого катализат в количестве 38 *мл* был разогнан на колонке. Отобранные фракции и их константы приведены в табл. 5. Основная фракция II представляет собой н. пентан. Фракция I также представляет собой н. пентан с небольшой примесью нижекипящих углеводородов, оставшихся в растворенном состоянии после нагревания катализата до 22°.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Из результатов, полученных в опыте 345, видно, что 1-метилциклопентен-1 в отсутствие водорода не изомеризовался с расширением цикла

---

* Анализы газов с применением хроматермографического метода выполнены с участием Т. И. Нарышкиной, за что авторы выражают ей благодарность.

и не разлагался. В аналогичных условиях циклопентен (опыт 315) также не претерпевает никаких изменений.

В присутствии водорода (опыт 348) 1-метилциклопентен-1 прогидрировался на ~50% в метилциклопентан и в незначительной степени подвергся гидрогенолизу до парафиновых углеводородов и гидрокрекингу (0,5—1%). Что касается изомеризации с расширением пятичленного цикла до шестичленного, то этот процесс идет в столь малой степени, что им нельзя объяснить образование относительно больших количеств углеводородов с шестичленным циклом, наблюдавшееся при гидроконденсации окиси углерода с циклопентеном [2]. Как было показано ранее, в аналогичных условиях циклопентен [2] также гидрировался на ~50% до циклопентана, но не подвергался практически ни гидрогенолизу, ни гидрокрекингу (опыт. 316, табл. 1). Отметим, что в опытах со смесью CO и H_2 циклопентен [2] гидрировался на ~35% и также не претерпел гидрогенолиза и гидрокрекинга (опыт 321). Последний составлял менее 0,2%.

Как показали результаты опытов 349 и 350, метилциклопентан ни в токе водорода, ни в токе смеси H_2 и CO не изомеризовался в циклогексан над катализатором гидроконденсации и лишь в незначительной степени (менее 0,5%) претерпевал гидрогенолиз до изомерных гексанов. В присутствии H_2 и CO эта реакция, вероятно, шла еще слабее, но количественно определить ее трудно, так как небольшие количества алифатических углеводородов, содержавшиеся в отходящем газе, образовывались главным образом за счет синтеза из CO и H_2.

Циклопентан в токе водорода (опыт 351) претерпел гидрокрекинг на 0,5—1% и примерно на столько же подвергся гидрогенолизу до н. пентана. Последний менее устойчив, чем циклопентан, и в токе водорода (опыт 352) подвергся гидрокрекингу на 10—15%. Следует, однако, учесть, что в опыте 352 парогазовая фаза была богаче водородом, чем в опыте 351.

Полученные в данной работе результаты, позволяют высказать ряд предположений о механизме образования углеводородов, полученных при гидроконденсации CO с циклопентеном [2]. Ранее для объяснения образования продуктов реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами, а также гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств окиси углерода в присутствии водорода была допущена возможность протекания процессов двух родов: во-первых [8], присоединение поверхностных метиленовых радикалов, образуемых из CO и H_2, к адсорбированным молекулам олефина по схеме:

$$\underset{/\qquad\backslash}{RCH{-}HCH}\quad \underset{\|}{CH_2} \longrightarrow \underset{/\qquad\backslash}{RCH_2{-}CH{-}CH_2} \longrightarrow RCH_2CH{=}CH_2 \qquad (1)$$

Недавно было показано [9, 10], что при реакции под действием водорода легко происходит смещение двойной связи олефинов с образованием его изомеров. Предполагается, что этот процесс идет через промежуточное образование поверхностных алкильных радикалов (полугидрированных форм олефина):

$$\underset{/\qquad\backslash}{RCH_2{-}CH{-}CH_2}\quad \underset{|}{H} \longrightarrow \underset{|}{RCH_2{-}CH{-}CH_3} \longrightarrow \underset{|}{H}\quad \underset{/\qquad\backslash}{RCH{-}CH{-}CH_3} \longrightarrow RCH{=}CH{-}CH_3 \qquad (2)$$

во вторых, присоединение поверхностных алкильных радикалов к адсобированным молекулам олефина по схеме [11]:

$$\underset{/\qquad\backslash}{RCH{-}CH_2}\quad \underset{|}{CH_2{-}CH_3} \longrightarrow \underset{|}{RCH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \longrightarrow \underset{/\qquad\backslash}{RCH{-}CH{-}CH_2{-}CH_3}\quad \underset{|}{H} \qquad (3)$$

Согласно реакции (1), 1-метилциклопентен-1 образуется из циклопентена через метиленциклопентан в адсорбированном состоянии, который далее по реакции (2) изомеризуется в 1-метилциклопентен-1:

CH_2 → CH_2 (4)

Однако адсорбированная молекула метиленциклопентана на стадии присоединения атома водорода может изомеризоваться с образованием не поверхностного радикала метилциклопентила, а радикала циклогексила (полугидрированная форма циклогексена)

CH_2 H → CH_3 → CH_3 H → CH_3; → H → +H ; → H → (5)

Понятно, что из 1-метилциклопентена-1 должна образоваться по аналогии с реакцией (4) адсорбированная молекула 1-метил-2-метиленциклопентана, из которого в свою очередь получится по аналогии с реакцией (5) 1,2-диметилциклопентен-1, 1-метилциклогексен-1 и 1-метилциклогексен-2.

Что касается этильного и пропильного производных циклопентена, то их образование можно представить по реакции (1) следующим образом. Из адсорбированной молекулы метиленциклопентана и метиленового радикала через винилциклопентан с последующей изомеризацией по реакции (2) в этилиденциклопентан и повторной изомеризацией возникает 1-этилциклопентен-1. Аналогично могло бы идти образование 1-пропилциклопентена-1 из винилциклопентана и метиленового радикала последовательно через аллил-, пропенил- и пропилиденциклопентаны. Однако представляется более вероятным образование этильного и пропильного производных по реакции (3), протекание которой обусловливается предварительным возникновением поверхностных алкильных радикалов этила и пропила. Совершенно очевидно, что, поскольку при реакции циклопентена с CO и H_2, как мы видели, не происходил гидрокрекинг циклоолефинов или образующихся из них циклопарафинов, все боковые цепи при пятичленном цикле образовались из CO и H_2. В условиях реакции гидроконденсации этильный, пропильный и, возможно, метильный радикалы образуются из метиленовых радикалов (из CO и H_2):

CH_2 CH_2 → $CH_2—CH_2$ + H → $CH_2—CH_3$ (6)

$CH_2—CH_2$ CH_2 → $CH_3—CH—CH_2$ → $CH_3—CH_2—CH_2$ H (7)



(8)

Далее образование этил- и пропилциклопентенов (а также отчасти метилциклопентена) идет по реакции (3):

$CH_2—CH_3$ → $CH_2—CH_3$ → H $CH_2—CH_3$ → $CH_2—CH_3$ (9)

В связи с изложенным интересно отметить, что согласно Левиной, Мезенцевой и Акишину [12], над окисью хрома на окиси алюминия при 250° происходит полное превращение метиленциклопентана в 1-метилциклопентен-1 и винилциклопентана — в 1-этилциклопентен-1; аллилциклопентан изомеризуется в 1-пропилциклопентен-1 на ~57% и в транс-пропенилциклопентан на ~43%.

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность протекания реакций с расширением пятичленного цикла в условиях процесса гидроконденсации CO с олефинами на примерах 1-метилциклопентена-1 и метилциклопентана. Показано, что эти реакции не идут.

2. Изучен гидрогенолиз и гидрокрекинг 1-метилциклопентена-1, метилциклопентана, циклопентана и н. пентана в условиях реакции гидроконденсации. На основании полученных результатов предложен механизм образования некоторых продуктов гидроконденсации циклопентена с окисью углерода.

3. Показано, что при гидроконденсации CO с циклопентеном углеводороды с шестичленным циклом образуются при расширении пятичленного цикла с боковыми цепями, связанном с самим процессом гидроконденсации, боковые алкильные цепи при пятичленном цикле возникают за счет атомов углерода молекул CO.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов., Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
2. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Докл. АН СССР 116, 101 (1957).
3. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 3, под ред. М. Д. Тиличеева, М.—Л., 1951, стр. 364.
4. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Докл. АН СССР 87, 433 (1952); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 704.
5. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, Докл. АН СССР 71, 477 (1950).
6. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
7. Н. М. Туркельтауб, Труды НИИ геофизических и геохимических методов разведки, № 1, 5 (1953); А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб, Успехи химии 25, 859 (1956).
8. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР 54, 35 (1946).
9. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 467, 723, 869.
10. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1408.
11. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 98.
12. Р. Я. Левина, Н. И. Мезенцева и П. А. Акишин, Вестник МГУ, № 10, 109 (1949); Ж. общ. химии 23, 562 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

Я. Т. ЭЙДУС, Н. И. ЕРШОВ и И. В. ГУСЕВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 23. О ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ НА Fe- И Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ

Ранее [1,2] было показано, что при атмосферном давлении и 190° над осажденным Со-катализатором имеет место гидроконденсация окиси углерода с этиленом и его гомологами в присутствии водорода. При этом получается с большими объемными выходами смесь жидких углеводородов с небольшой примесью кислородных соединений. Представляло интерес выяснить отношение к этой реакции осажденных Ni- и Fe — Cu-катализаторов. В литературе имеется краткое указание на то, что C_2H_4, прибавленный к водяному газу, совершенно не вступает в реакцию на Fe — Cu-катализаторах [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе нами исследовалась возможность полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода при атмосферном давлении над Ni- и Fe — Cu-контактами синтеза углеводородов из CO и H_2. Применялись осажденные контакты: 1) Fe — Cu — ThO_2 — K_2CO_3 — маршалит (100 : 25 : 2 : 2 : 125), описанный ранее [4], и 2) Ni — Mn — Al_2O_3 — кисатиби (100 : 20 : 10 : 100), отличавщийся от ранее описанного [5] (катализатор 8) тем, что носитель — кисатибийский диатомит — перед применением не подвергался прокаливанию. Оба контакта готовились из растворов нитратов осаждением поташом; они восстанавливались in situ: первый—смесью CO и H_2, взятыми в отношении 1 : 1, при медленном повышении температуры до 250°, второй — водородом при 450°. Опыты были проведены с образцами средней активности при 250° с Fe-контактом и при 198° с Ni-контактом. В каждом образце катализаторов содержалось 5 *г* Fe или Ni; длина слоя контактов в реакционной трубке составляла ~40 *см*. Аппаратура, очистка и метод анализа газов, а также порядок проведения опытов описаны ранее [1,5]. В исходных газах и газовых смесях баластного газа (N_2) содержалось не более 10—15%. Выходы масла и воды рассчитывались на $CO+H_2+C_2H_4$. Количества прореагировавших компонентов определялись (в объемных процентах) по значениям контракции газовой смеси и результатам анализа исходного и конечного газов (табл. 1 и 2). Объемная скорость газа менялась в пределах 60—150 час$^{-1}$.

В табл. 3 приведены опыты полимеризации C_2H_4 над Fe-контактом 1. Из табл. 3 видно, что этот контакт, активный в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода (опыты 39—41), неактивен в реакции полимеризации этилена. Контракция газа составляла 3,2—4,8%. В первые часы пропускания этилена контракция была значительно больше (17,0% в опыте 36). В опыте 38 этилен прореагировал на 1,4%. Активность к полимеризации не появлялась и после проведения синтеза углеводородов из CO и H_2. Количества (в процентах от исходного) отдельных компонентов, во-

Таблица 1

Количества отдельных компонентов, вошедшие в реакцию над Fe-контактами

Номер опыта	Прореагировало (в % от исходного компонента)			Образовалось			Объемн. отношение $CO : H_2$, вошедших в конденсат
				C_2H_6 в % от прореагировавшего		CO_2 (в % от прореагировавшей CO)	
	CO	H_2	C_2H_4	H_2	C_2H_4		
40	70,2	36,6	—	—	—	50,3	0,95
41	79,9	46,6	—	—	—	37,1	1,06
46	76,6	39,4	—	—	—	39,4	1,18
50	59,8	30,9	—	—	—	54,2	1,17
51	74,8	40,5	—	—	—	50,9	1,23
55	72,0	42,8	—	—	—	40,4	1,13
56	77,6	50,9	—	—	—	33,7	1,13
44	—	62,3	74,2	55,5	39,6	—	—
48	—	29,6	78,0	62,0	22,8	—	—
49	—	31,8	42,0	100,0	77,7	—	—
52	57,3	22,4	72,0	69,8	12,1	79,1	1,71
54	72,5	52,5	36,1	49,5	39,7	50,0	1,38
57	54,8	40,8	52,6	42,6	19,2	69,5	0,74
58	52,8	46,8	20,1	45,4	58,8	50,5	1,00

Таблица 2

Количества отдельных компонентов, вошедшие в реакцию над Ni-контактами

Номер опыта	Прореагировало (в % от исходного компонента)			Образовалось C_2H_6 (в % от прореагировавшего)		Объемное отношение $CO: H_2$, вошедших в конденсат
	CO	H_2	C_2H_4	H_2	C_2H_4	
67	77,7	81,3	—	—	—	0,57
77	56,6	57,6	—	—	—	0,67
62	—	89,8	86,3	74,1	91,0	—
63	—	80,3	100,0	86,4	78,6	—
64	—	93,5	100,0	85,0	81,6	—
65	—	98,0	98,5	96,6	94,3	—
73	22,7	89,0	88,7	86,3	58,4	0,96
74	42,3	90,7	91,0	94,7	69,8	4,66
75	21,6	100,0	81,6	95,4	81,4	3,14
78	47,8	81,7	91,7	85,7	52,9	2,40
79	30,0	96,7	80,7	74,2	56,2	0,68

Таблица 3

Опыты полимеризации этилена над Fe-контактом 1

Номер опыта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в $час^{-1}$	Выход масла в *мл/м*³			Всего в *мл/л. час*	Контракция газа в %
				тяжелого	легкого	всего		
36	C_2H_4	3,0	75	0,0	0,0	0,0	0,0	17,0
37	То же	11,5	75	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2
38	»	10,7	118	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8
39	$CO : H_2 = 1 : 1$	4,0	127	0,0	0,0	0,0	0,0	11,6
40	То же	10,7	122	30,2	20,4	50,6	5,7	25,7
41	»	18,0	108	49,5	18,2	67,7	6,5	36,7
42	C_2H_4	6,0	62	0,0	6,2	6,2	0,3	10,8
43	То же	11,0	60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7

шедшие в реакцию в этих и всех последующих опытах с Fe-контактами, приведены в табл. 1.

В табл. 4 приведены опыты гидрополимеризации C_2H_4 в присутствии H_2 над новой порцией того же катализатора (контакт 2)

Из приведеных данных видно, что активность контакта в реакции гидрополимеризации весьма мала. Выход углеводородов не превышает 9,1 *мл/м*³

Таблица 4

Опыты гидрополимеризации этилена над Fe-контактом 2

Номер опыта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час⁻¹	Выход масла в *мл/м*³			Всего в *мл/л. час*	Контракция газа в %
				тяжелого	легкого	всего		
44	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 0,85$	7,5	106	0,0	4,3	4,3	0,5	37,0
45	То же	17,2	122	4,6	4,5	9,1	0,8	17,1
46	$CO : H_2 = 1 : 1$	9,0	110	34,6	21,7	56,3	6,0	36,3
47	То же	23,7	115	40,3	17,9	58,2	6,2	25,7
48	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	6,0	73	0,0	5,3	5,3	0,3	32,5
49	То же	11,0	93	0,0	0,0	0,0	0,0	17,5

Таблица 5

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Fe-контактом 3а

Номер		Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час⁻¹	Выход масла в *мл/м*³			Всего в *мл/л. час*	Выход воды в *мл/м*³	Контракция газа в %
опыта	Fe-контакта				тяжелого	легкого	всего			
50	3	$CO : H_2 = 1 : 0,75$	13	106	32,1	16,1	48,2	4,7	10,3	28,9
51	3	То же	18	116	39,5	25,2	64,7	6,9	5,6	32,0
52	3а	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1 : 1,75$	6,5	132	42,9	7,2	50,1	5,8	7,2	40,0
53	3а	То же	6,5	151	23,6	11,8	35,4	4,0	5,3	30,1
54	3а	»	13,5	139	18,2	17,0	35,2	4,0	7,1	23,8

Таблица 6

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Fe-контактом 4а

Номер		Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в часах	Выход масла в *мл/м*³			Всего в *мл/л. час*	Выход воды в *мл/м*³	Контракция газа в %
опыта	Fe-контакта				тяжелого	легкого	всего			
55	4	$CO : H_2 = 1 : 0,9$	18,5	104	27,8	21,0	48,8	4,4	10,2	29,6
56	4	То же	20,0	93	35,4	25,7	61,1	5,1	7,9	41,7
57	4а	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1 : 1,75$	4,5	100	18,1	13,5	31,6	2,8	4,5	32,2
58	4а	То же	13,0	96	8,0	21,0	29,0	2,5	3,3	22,2
59	4а	»	18,0	101	4,8	20,3	25,1	2,2	3,5	13,8

В табл. 5 и 6 приведены результаты параллельных опытов гидроконденсации CO с C_2H_4 в присутствии H_2 и синтеза углеводородов из CO и H_2 на двух образцах Fe-катализатора; опыты проведены на порциях образца контакта одного и того же приготовления в каталитических трубках, помещенных в одной контактной печи (контакты 3 и 3а, 4 и 4а).

Как видно из табл. 5 и 6, из смеси CO и H_2 получалось 50—60 *мл/м*³, или 4,5—7,0 *мл/л.час* жидких углеводородов, а из смеси 1CO: 1H_2 : 1,75 C_2H_4 выход составлял 25—50 *мл/м*³, или 2—6 *мл/л.час*.

В табл. 7 приведены результаты опытов полимеризации, а также гидрополимеризации C_2H_4 в присутствии H_2 над двумя образцами Ni-катализатора (контактами 5 и 6).

Ни полимеризации, ни гидрополимеризации не наблюдалось. В опытах по гидрополимеризации происходило гидрирование этилена в этан, чем и объясняется сильная контракция газа, достигавшая 50%. Количества

Таблица 7

Опыты полимеризации и гидрополимеризации этилена над Ni-контактом*

Номер опыта	Номер Ni-контакта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Контракция газа в %
60	5	C_2H_4	5,7	85	18,0
61	5	То же	11,5	82	12,8
62	5	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1,2$	6,0	78	48,3
63	6	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1,1$	5,5	104	45,2
64	6	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	6,7	82	51,7
65	6	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	10,5	90	50,6

* Выход масла во всех опытах был равен нулю.

(в процентах от исходного) отдельных компонентов, вошедшие в реакцию в этих и во всех дальнейших опытах с Ni-контактами, приведены в табл. 2.

В табл. 8 и 9 приведены результаты опытов гидроконденсации CO с C_2H_4 и синтеза углеводородов из CO и H_2 на трех образцах Ni-катализатора (контактах 7, 8 и 9). В то время, как выход углеводородов из CO и H_2 доходил до 110 *мл/м*^{3} или 7 *мл/л. час*, выход углеводородов из тройной смеси CO — H_2 — C_2H_4 не превышал 7—25 *мл/м*^{3}, или 1,5 *мл/л. час*. После пропускания тройной смеси над контактами последние становились значительно менее активными в синтезе углеводородов из CO и H_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Из табл. 1 и 2 видно, что при синтезе углеводородов из CO и H_2 отношение объемов CO и H_2, вошедших при реакции в твердую и жидкую фазы, равно примерно единице для Fe-контакта (табл. 1, опыты 40, 41, 46, 50, 51, 55, 56) и 0,5 для Ni-контакта (табл. 2, опыт 67). Из опытов 36—38 (табл. 3) и 60—61 (табл. 7) следует, что в примененных нами условиях на Fe- и Ni-контактах не имеет места полимеризация C_2H_4 в жидкие и газообразные (бутилены) полимеры. В первые часы взаимодействия C_2H_4

Таблица 8

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Ni-контактом 7

Номер опыта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход масла в *мл/м*^{3}: тяжелого	легкого	всего	Всего в *мл/л. час*	Выход воды в *мл/м*^{3}	Контракция газа в %
66	$CO : H_2 = 1 : 1,65$	7,5	71	0,0	53,6	53,6	3,4	148	65,0
67	То же	28,0	77	50,2	48,6	98,6	6,8	176	66,9
68	»	20,5	68	55,6	54,3	109,8	6,6	178	65,1
69	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 2 : 3$	11,0	68	7,1	15,6	22,7	1,3	10,6	44,7
70	То же	12,0	73	9,4	16,0	25,4	1,5	0,0	43,4
71	$CO : H_2 = 1 : 1,65$	6,0	64	16,1	32,2	48,3	1,9	48,0	37,6
72	То же	21,5	67	24,7	23,7	48,4	2,8	98,1	40,6
73	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 2 : 3$	6,5	65	10,9	7,3	18,2	1,1	14,5	46,5

Таблица 9

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Ni-контактами 8 и 9

Номер опыта	Номер Ni-контакта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход масла в *мл/м³* тяжелого	Выход масла в *мл/м³* легкого	Выход масла в *мл/м³* всего	Всего в *мл/л. час*	Выход воды в *мл/м³*	Контракция газа в %
74	8	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,9 : 1,6$	12,5	73	0,0	6,8	6,8	0,4	13,2	43,8
75	8	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,6 : 2,5$	18,0	73	0,0	11,7	11,7	0,7	8,2	41,7
76	8	$CO : H_2 = 1 : 1,5$	12,2	70	14,4	9,1	23,5	1,5	47,1	30,1
77	8	То же	23,7	69	22,2	19,3	41,5	2,5	72,7	35,5
78	9	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,7 : 2,5$	6,5	66	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	48,0
79	9	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,8 : 2,6$	12,5	73	0,0	10,7	10,7	0,7	6,0	48,0
80	9	$CO : H_2 = 1,0 : 1,5$	14,0	63	22,6	20,9	43,5	2,0	73,9	45,3

с контактной поверхностью (опыты 36 и 60) контракция газа достигает 17—18%. По-видимому, это вызвано адсорбцией C_2H_4 на катализаторе. Этим же, вероятно, обусловливается некоторое торможение реакции гидрирования CO в углеводороды в опыте 39 (табл. 3).

Удерживание значительных количеств C_2H_4 свежевосстановленной или участвовавшей в образовании углеводородов из CO и H_2 поверхностью Fe-контакта отмечалось и в первые часы пропускания смеси C_2H_4 — H_2, несмотря на то, что и в этом случае не наблюдалось образования жидких или газообразных гидрополимеров в соответствующих количествах (табл. 4, опыты 44 и 48). Это явление вызвано адсорбцией, а не образованием полимерных пленок, что доказывается отсутствием жидких и газообразных полимеров в продуктах реакции (опыты 44—49, табл. 4 и опыты 62—65, табл. 7). Наблюдаемой реакцией является гидрирование C_2H_4 в C_2H_6. По гидрирующей способности Ni-контакт значительно превосходит Fe-контакт. На Ni-контакте гидрирование C_2H_4 в C_2H_6 идет на 80—95% (опыты 62—65, табл. 2), на Fe-контакте — только на 20—35% (опыты 44, 48, 49, табл. 1). Отметим, что предварительное пропускание на Fe-контакте смеси C_2H_4 — H_2, в отличие от чистого C_2H_4, не вызывает торможения синтеза углеводородов из CO и H_2 (опыт 46 и 47, табл. 4). В этом случае синтез протекает нормально, что видно также из сопоставления отношений CO и H_2, вошедших в конденсированную фазу (опыт 46 и опыты 50, 51, 55 и 56, табл. 1). Поверхность Fe-контакта, на которой проводился указанный синтез, также не активна к реакции гидрополимеризации, как и свежевосстановленная поверхность (опыт 48, табл. 1 и 4). Из результатов, приведенных в табл. 5—6 и 8—9, видно, что на Fe-и Ni-контактах практически не идет гидроконденсация CO с C_2H_4, в то время как на Co-контакте она имеет место и характеризуется большими выходами жидкого конденсата.

В опытах с Fe-контактом при переходе от смеси CO—H_2 к смеси CO — — H_2 — C_2H_4 выход жидких углеводородов не увеличивается. В этом случае, за исключением первых часов пропускания водяного газа, содержащего C_2H_4, идет обычный синтез углеводородов из CO и H_2 с теми же, что и ранее, выходами, отнесенными притом не к смеси CO — H_2 — C_2H_4, а к смеси CO — H_2. В примененных нами смесях CO — H_2 — C_2H_4 и CO — H_2 содержание CO составляло соответственно 26,6 и 53—57%, т. е. в первой смеси окиси углерода было в два раза меньше, чем во второй. При равных значениях степени превращения окиси углерода выходы жидких углеводородов должны поэтому относиться, как 1 : 2, если принять, что и при употреблении смеси CO — H_2 — C_2H_4 идет только синтез из CO и H_2. Действительно, в опытах 58 и 50, при почти равных значениях степе-

ни превращения CO в жидкие углеводороды (0,26 и 0,27), выходы жидких углеводородов относятся, как 1 : 1,7 (табл. 5 и 6); в опытах 51 и 54 степень превращения CO также одинакова (0,37 и 0,36) и отношение выходов равно 1,8 : 1. Иначе протекает процесс в первые часы пропускания смеси $CO - H_2 - C_2H_4$ (опыты 52 и 57). В опытах 52 и 51, а также в опытах 57 и 56 значения степени превращения CO относятся, как 1 : 3; поэтому выходы масла должны были относиться, как 1 : 6. В действительности это отношение равно 1 : 1,2 (опыты 52 и 51, табл. 5) и 1 : 1,8 (опыты 57 и 56, табл. 6). Эти данные свидетельствуют о том, что в первые часы пропускания смеси $CO - H_2 - C_2H_4$ над контактом в образовании жидкого конденсата участвует C_2H_4. Это вполне вероятно, если учесть, что и в этих опытах, как и в опытах 44 и 48 со смесью $C_2H_4 - H_2$, значительные количества C_2H_4 удерживаются поверхностью. На нарушение нормального хода синтеза углеводородов из CO и H_2 указывает также аномальное значение отношения $CO : H_2$, вошедших в конденсированную фазу в опытах 52 и 57 (табл. 1). Что касается гидрирования C_2H_4 в C_2H_6 в опытах с $CO - H_2 - C_2H_4$, то, как видно из табл. 1, эта реакция протекает на 15%.

В опытах с Ni-контактом при последовательном переходе от смеси $CO - H_2$ к смеси $CO - H_2 - C_2H_4$ выход масла, отнесенный к $CO - H_2$, падает в 2,5 раза (опыты 68 и 69, табл. 8). При новом переходе к смеси $CO - H_2$ выход углеводородов уже не принимает первоначального значения и остается в 2—2,5 раза меньшим. Здесь снова проявляется тормозящее действие C_2H_4 на синтез углеводородов из CO и H_2. Это подтверждается данными табл. 9 (опыты 76, 77 и 80). При сравнении параллельных опытов со смесями $CO - H_2$ и $CO - H_2 - C_2H_4$ (опытов 74, 75, 78, 79, табл. 9 с опытами 67 и 68, табл. 8), видно, что выходы (при пересчете на $CO + H_2$) уменьшаются в 5 раз при добавлении C_2H_4 к смеси $CO - H_2$, т. е. практически почти прекращается образование жидкого конденсата. В опытах с тройной смесью $CO - H_2 - C_2H_4$ преобладающим процессом является гидрирование C_2H_4 до C_2H_6, в котором участвует 50—65% этилена и 70—95% водорода в исходной смеси. По-видимому, оставшегося водорода не хватает для нормального протекания синтеза углеводородов из $CO - H_2$; к тому же, процесс тормозится этиленом, который в значительных количествах удерживается на поверхности контакта.

ВЫВОДЫ

1. На осажденных катализаторах $Ni - Mn - Al_2O_3$ — кисатиби (100 : 20 : 10 : 100) и $Fe - Cu - ThO_2 - K_2CO_3$ — маршалит (100 : 25 : : 2 : 2 : 125) при 198° и соответственно 250° этилен не претерпевает ни полимеризации или гидрополимеризации в присутствии водорода, ни гидроконденсации с окисью углерода.

2. В опытах с исходной смесью $CO - H_2 - C_2H_4$ на Fe-контакте протекает частичное гидрирование этилена в этан и синтез углеводородов из CO и H_2, причем в начальной стадии синтеза участвует и этилен; на Ni-контакте происходит в основном гидрирование этилена в этан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий. Докл. АН СССР 54, 35 (1946).
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 326.
3. D. F. Smith, Ch. O. Hawk, P. L. Golden, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3221 (1930).
4. Я. Т. Эйдус, Ж. общ. химии 16, 869 (1946).
5. Я. Т. Эйдус, Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1941, 27.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА и И. М. СТОЛЕТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ α-МЕТИЛСТИРОЛОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ α-МЕТИЛСТИРОЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ранее в ряде работ одним из нас было показано, что заместители в молекуле этилена влияют на ее способность к полимеризации не только путем изменения активности и поляризации двойной связи, но и вследствие чисто пространственных факторов [1]. Эти пространственные влияния определяются числом и размером заместителей у атомов углерода, связанных двойной связью. Например молекула фенилэтилена (стирола) легко полимеризуется при наличии одного заместителя, хотя и обладающего большим объемом, в то время как в молекуле 1,1-фенилметилэтилена (α-метилстирола) пространственные препятствия, создаваемые заместителями, достигают такого значения, что радикальная полимеризация этого мономера в обычных условиях происходит с трудом. Известно, что α-метилстирол легко полимеризуется по радикальному механизму с образованием твердого полимера лишь под действием высокого давления [2].

Задачей настоящего исследования являлось изучение влияния давления на способность к полимеризации пространственно затрудненных мономеров на примере замещенных в ядре α-метилстиролов. С этой целью был синтезирован ряд пара-замещенных α-метилстиролов: *p*,α-диметилстирол, *p*-хлор-α-метилстирол, *p*-бром-α-метилстирол.

Из литературы известно, что *p*-хлор- и *p*-бром-α-метилстиролы не способны к гомополимеризации по радикальному механизму в обычных условиях, но образуют сополимеры [3,4]. *p*, α-Диметилстирол полимери-

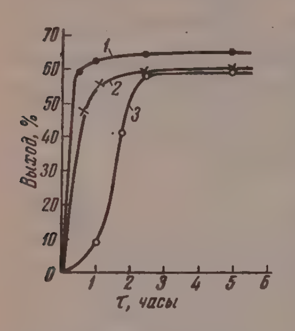
Таблица 1

Термическая полимеризация α-метилстиролов под давлением 6000 *атм* при 125° с различной продолжительностью

Номер опыта	α-Метилстирол	Продолжительность реакции в часах	Внешний вид продукта полимеризации	Выход переосажденного полимера в % от мономера	$\eta_{уд/c}$
1	*p*-Хлор-α-метилстирол	5	Бесцветный, хрупкий, стекловидный	64,5	0,206
2	*p*-Хлор-α-метилстирол	2,5	» »	64,5	0,219
3	*p*-Хлор-α-метилстирол	1	Бесцветный, эластичный	62,2	0,220
4	*p*-Хлор-α-метилстирол	0,5	Вязкая, тягучая масса	59,4	0,226
5	*p*-Бром-α-метилстирол	5	Бесцветный, стекловидный	59,4	0,097
6	*p*-Бром-α-метилстирол	2,5	» »	59,0	0,106
7	*p*-Бром-α-метилстирол	1	Бесцветный, эластичный	55,2	0,107
8	*p*-Бром-α-метилстирол	0,5	Бесцветная вязкая смола	47,6	0,109
9	*p*, α-Диметилстирол	5	Бесцветный, эластичный	58,8	0,494
10	*p*, α-Диметилстирол	2,5	» »	58,0	0,505
11	*p*, α-Диметилстирол	1,75	Прозрачный, желеобразный	41,3	0,494
12	*p*, α-Диметилстирол	1	Бесцветный, жидкий	9,0	—

зуется по ионному механизму с такими катализаторами, как BF_3, BCl_3 и $SnCl_4$ [5,6], а по радикальному механизму способен лишь сополимеризоваться с различными ненасыщенными соединениями [3, 7, 8]. Все перечисленные выше α-метилстиролы были синтезированы нами по известным методикам.

Исследование полимеризации приготовленных мономеров проводилось с применением давления до 6000 *атм* при 120° в течение 5 час. термически, а также при помощи инициатора. Полученные результаты приведены в табл. 1—4 и на фиг. 1—9. Основными результатами исследования являются данные о влиянии давления на способность пара-замещенных α-метилстиролов к полимеризации. Нами показано, что эти мономеры хотя и не полимеризуются по радикальному механизму в обычных условиях, однако проявляют способность к полимеризации под действием высокого давления.



Фиг. 1. Термическая полимеризация замещенных α-метилстиролов под давлением 6000 *атм* при 125°:

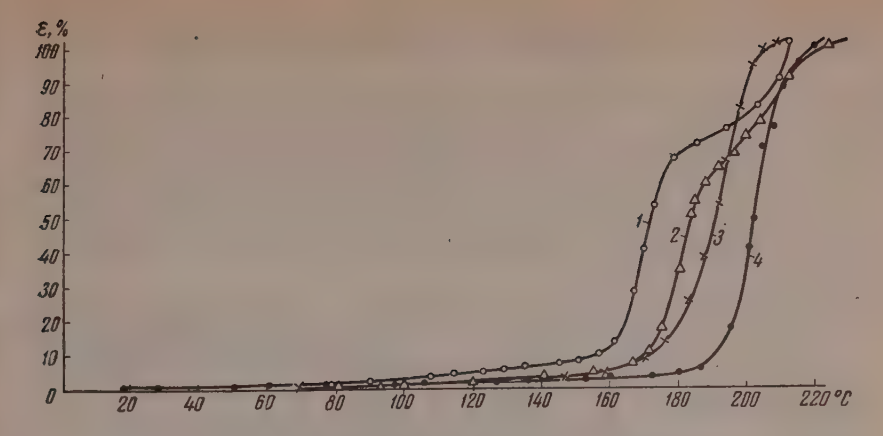
1—*p*-хлор-α-метилстирол; 2—*p*-бром-α-метилстирол; 3—*p*,α-диметилстирол

Нами проведено исследование полимеризации пара-замещенных α-метилстиролов при различных давлениях, в результате чего установлено, что при давлении 6000 *атм* все три мономера: *p*-хлор-, *p*-бром-α-метилстиролы и *p*, α-диметилстирол полимеризуются с хорошим выходом (см. табл. 1), при этом наибольшей скоростью полимеризации обладает *p*-хлор-α-метилстирол. По скорости полимеризации эти мономеры располагаются в следующий ряд: *p*-хлор-α-метилстирол > *p*-бром-α-метилстирол > *p*, α-диметилстирол (фиг. 1), т. е., здесь наблюдается та же закономерность, как и в случае замещенных в ядре стиролов [9]. При давлении 4500 *атм* (см. табл. 2) картина меняется: наименьшая скорость

Таблица 2

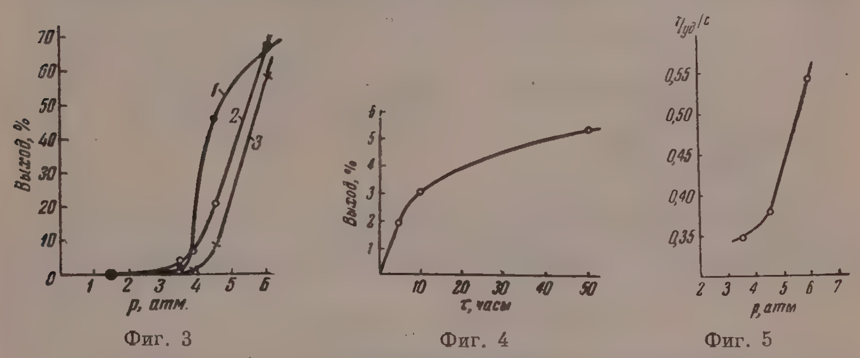
Термическая полимеризация α-метилстиролов при 120° в течение 5 час. при различных давлениях

Номер опыта	α-Метилстирол	Давление в *атм*	Внешний вид продукта полимеризации	Выход переосажд. полимера в % от мономера	$\eta_{уд/c}$
1	*p*-Бром-α-метилстирол	6000	Бесцветный, прозрачный, стекловидный	57,8	0,112
2	*p*-Бром-α-метилстирол	4500	Прозрачная, бесцветная смола	8,8	0,064
3	*p*-Бром-α-метилстирол	3900	Жидкий	1,0	0,052
4	*p*-Бром-α-метилстирол	3500	»	0,7	—
5	*p*-Бром-α-метилстирол	1500	Подвижная жидкость	Следы	—
6	*p*-Бром-α-метилстирол	1	»	0	—
7	*p*, α-Диметилстирол	6000	Бесцветное стекло	66,9	0,544
8	*p*, α-Диметилстирол	4500	Бесцветный желеобразный	21,0	0,379
9	*p*, α-Диметилстирол	3900	Бесцветная жидкость	7,0	—
10	*p*, α-Диметилстирол	3500	»	3,9	0,351
11	*p*, α-Диметилстирол	1500	Бесцветная жидкость	0,08	—
12	*p*, α-Диметилстирол	1	»	0,0	—
13	*p*-Хлор-α-метилстирол	6000	Бесцветное стекло	66,5	0,264
14	*p*-Хлор-α-метилстирол	4500	Вязкая смола	46,0	0,173
15	*p*-Хлор-α-метилстирол	3500	Густая, клейкая жидкость	2,0	0,065
16	*p*-Хлор-α-метилстирол	1500	Бесцветная жидкость	0,17	—
17	*p*-Хлор-α-метилстирол	1	»	0	—



Фиг. 2. Термомеханические свойства полимеров:

1—α-метилстирол; 2—р,α-диметилстирол; 3—р-бром-α-метилстирол; 4—р-хлор-α-метилстирол



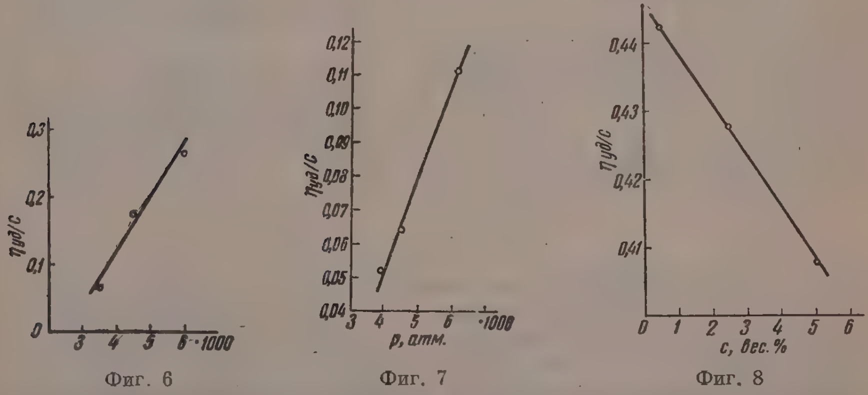
Фиг. 3 Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 3. Полимеризация под давлением замещенных α-метилстиролов при 120° в течение 5 час.:

1—р-хлор-α-метилстирол; 2—р.бром-α-метилстирол; 3—р,α-диметилстирол

Фиг. 4. Термическая полимеризация р, α-диметилстирола под давлением 3500 *атм* при 120°

Фиг. 5. Изменение приведенной вязкости поли-р,α-диметилстирола в зависимости от давления



Фиг. 6 Фиг. 7 Фиг. 8

Фиг. 6. Изменение приведенной вязкости поли-р-хлор-α-метилстирола в зависимости от давления

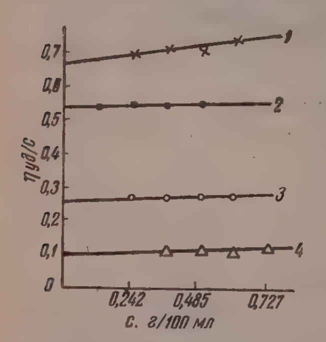
Фиг. 7. Изменение приведенной вязкости поли-р-бром-α-метилстирола в зависимости от давления

Фиг. 8. Изменение приведенной вязкости поли-р,α-диметилстирола в зависимости от концентрации инициатора

полимеризации при этом давлении принадлежит *p*-бром-α-метилстиролу. Это указывает на то, что пространственные затруднения (которые, как нами показано, преодолеваются давлением в случае пара-замещенных α-метилстиролов) достигают у *p*-бром-α-метилстирола наибольшей величины, по сравнению с двумя другими мономерами. В соответствии с этим порядок расположения этих мономеров по способности к полимеризации будет иной: *p*-хлор-α-метилстирол > *p*,α-диметилстирол > *p*-бром-α-метилстирол.

Результаты исследования влияния давления на скорость полимеризации показали, что для всех трех мономеров повышение давления в диапазоне 1—6000 *атм* приводит к увеличению скорости реакции. Наряду с увеличением скорости реакции с давлением растет и молекулярный вес полимеров (см. табл. 2).

Все полученные нами под действием высокого давления полимеры представляют собой после переосаждения бесцветные порошки; они были подвергнуты термомеханическим испытаниям, в результате чего установлено, что природа заместителя в молекуле α-метилстирола оказывает свое влияние на термомеханические свойства полимеров (фиг. 2).



Фиг. 9. Характеристические вязкости полимеров замещенных α-метилстиролов:
1—α-метилстирол; 2—*p*,α-диметилстирол; 3—*p*-хлор-α-метилстирол; 4—*p*-бром-α-метилстирол

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

***p*, α-Диметилстирол [10].** Мономер был получен из *p*-бромтолуола при помощи реакции Гриньяра. Выход продукта с т. кип. 56,5° (4 *мм*) и $n_D^{20,5}$ 1,5329 составляет 70—74 % от теорет. Найдено: C 90, 57; 90, 50; H 9,46; 9,46%. $C_{10}H_{12}$. Вычислено: C 90, 85; H 9,15%.

***p*-Хлор-α-Метилстирол.** Мономер получен по методике Бахмана [11] с выходом 78% от теорет.; т. кип. 83,5—84° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5550; n_D^{25} 1,5528. Найдено: C 70, 49; 70, 73; H 6, 10; 5, 96; Cl 22,70; 23,07% C_9H_9Cl. Вычислено: C 70, 81; H 5, 96; Cl 23, 23%.

***p*-Бром-α-метилстирол [12].** Мономер синтезирован при помощи реакции Гриньяра из *p*-бромацетофенона, йодистого метила и магния. Выход продукта с т. кип. 71,5—72,5° (2 *мм*): $n_D^{20,5}$ 1,5813; n_D^{27} 1,5778, составляет 91% от теорет. Найдено: C 54, 51; 54, 66; H 4,50; 4,61; Br 40,09; 39,78%. C_9H_9Br. Вычислено: C 54, 82; H 4,62; Br 40,54%.

Полимеризация

Подлежащий исследованию мономер перегонялся в токе азота в вакууме в свинцовую ампулу [13] емкостью ~2 *мл*, после чего ампула закрывалась и помещалась в стальной реактор, давление в котором создавалось при помощи гидрокомпрессора. Реактор обогревался электропечью, температура измерялась термопарой. Все образцы мономеров нагревались под давлением в течение 5 час. После снятия давления содержимое ампулы подвергалось соответствующей обработке. Жидкие продукты после фильтрования освобождались от не вступившего в реакцию мономера отгонкой в вакууме; твердые — растворялись в бензоле и обычным способом переосаждались в метиловый спирт, после чего сушились в вакууме при

50° до постоянного веса. Опыты без применения давления проводились также в свинцовых ампулах.

Полимеры пара-замещенных α-метилстиролов выделены в виде бесцветных порошков, растворимых в бензоле и его гомологах. Для всех образцов была измерена удельная вязкость в толуоле при 20°. Из данных удельной вязкости графически определялась характеристическая вязкость (η). Значения приведенной вязкости $\eta_{уд/с}$ даны в таблицах и на фигурах для концентрации 0,485 *г*/100 *мл*.

Таблица 3

Термическая полимеризация *p*,α-диметилстирола под давлением 3500 *атм* при 120° с различной продолжительностью

Номер опыта	Продолжительность реакции в часах	Внешний вид продукта полимеризации	Выход переосажденного полимера в% от мономера	$\eta_{уд/с}$
1	5	Подвижная бесцветная жидкость	1,9	0,351
2	10	Бесцветная жидкость	3,0	0,146
3	50	Слегка желтоватая жидкость	5,4	0,105

Исследование термомеханических свойств полученных полимеров проводилось на приборе Цетлина [14] с диаметром пуансона, равным 4 *мм*, при нагрузке, равной 100 *г*. Все полученные данные приведены в табл. 1—4 и на фиг. 1—9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как видно из полученных данных (табл. 2, фиг. 3), скорость термической полимеризации пара-замещенных α-метилстиролов, выраженная в процентах выхода полимера, достигает значительной величины лишь при применении давления выше 3500 *атм*; при меньшем давлении она незначительна. В табл. 3 и на фиг. 4 показано, что при давлении 3500 *атм* выход полимера *p*, α-диметилстирола составляет лишь 5,4% при 50-часовом нагревании.

В случае опытов под давлением 4500 *атм* и выше (см. табл. 2) характер сырых продуктов полимеризации резко меняется, из жидких они становятся гелеобразными, вязкими, т. е. значительно возрастает выход твердого полимера; особенно увеличивается выход полимера *p*-хлор-α-метилстирола: он достигает величины 46%.

Как указывалось выше, давление не только ускоряет реакцию полимеризации, но и способствует росту молекулярного веса полимеров, что наглядно иллюстрирует табл. 2, где указаны величины приведенной вязкости, и фиг 5—7, графически изображающие зависимость вязкости от давления. Полимеризация α-метилстиролов осуществлялась в отсутствие инициатора; добавление инициатора не влияло на общую скорость полимеризации и приводило к незначительному понижению молекулярного веса полимеров (табл. 4, фиг. 8).

Таблица 4

Полимеризация *p*, α-диметилстирола под давлением 6000 *атм* при 120° в течение 5 час. в присутствии перекиси трет. бутила

Номер опыта	Концентрация инициатора в вес. %	Внешний вид продукта полимеризации	Выход переосажденного полимера в% от мономера	$\eta_{уд/с}$
1	0,5	Прозрачный, бесцветный стеклообразный	66,6	0,442
2	2,5	»	64,4	0,428
3	5,0	»	66,4	0,408

Выше упоминалось, что изучавшиеся нами α-метилстиролы ведут себя различно в реакции полимеризации; табл. 1 и фиг. 1 наглядно показывают различие в скорости полимеризации *p*-хлор-α-метилстирола, *p*-бром-α-метилстирола и *p*, α-диметилстирола. На фиг. 9 представлены характеристические вязкости всех трех пара-замещенных α-метилстиролов по сравнению с вязкостью α-метилстирола, полученного в тех же условиях.

Согласно данным вязкости, полимеры располагаются в следующий ряд: α-метилстирол >*p*,α-диметилстирол >*p*-хлор-α-метилстирол >*p*-бром-α-метилстирол.

ВЫВОДЫ

1. Исследована полимеризация пара-замещенных в ядре α-метилстиролов.

2. Пара-замещенные α-метилстиролы полимеризуются под давлением 6000 *атм* без добавления инициатора, при этом с увеличением давления растет скорость реакции и молекулярный вес полимеров.

3. По скорости полимеризации под давлением 6000 *атм* исследованные мономеры располагаются в ряд: *p*-хлор-α-метилстирол>*p*-бром-α-метилстирол>*p*, α-диметилстирол; по величине молекулярного веса: *p*, α-диметилстирол> *p*-хлор-α-метилстирол> *p*-бром-α-метилстирол.

4. Определены термомеханические свойства полимеров замещенных α-метилстиролов и показана зависимость их от природы заместителя.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Из. АН СССР, М., 1953, стр. 13; В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 344; 1953, 751, 1116; 1955, 945.
2. R. Sapiro, R. Linstead, D. Newitt, J. Chem. Soc. 1937, 1784.
3. G. B. Bachman, R. J. Filar, R. W. Finholt, Indust. and Engng. Chem. 43, 997 (1951).
4. Ch. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1544 (1948).
5. A. S. Nyquist, E. L. Kropa, Амер. пат. 2490372; Chem. Abstrs 44, 2282 (1950).
6. H. Z. Friedländer, W. M. Thomas, J. Polymer. Sci. 31, 215 (1958).
7. P. O. Powers, Industr. and Engng. Chem. 38, 837 (1946).
8. G. B. Bachman, H. M. Hellman, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1772 (1948).
9. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В. А. Парибок, Ж. физ. химии 30, 191 (1956).
10. P. Sabatier, M. Murat, Ann. Chimie (9), 4, 276 (1915).
11. G. B. Bachman, R. W. Finholt, J. Amer. Chem. Soc. 70, 622 (1948).
12. K. Ziegler, P. Tiemann, Ber. 55, 3406 (1922).
13. А. Д. Петров, В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Докл. АН СССР 99, 785 (1954).
14. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Кочкин, Заводск. лаборатория, 22, № 3, 352 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА и И. М. СТОЛЕТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ α-МЕТИЛСТИРОЛОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫЕ α-МЕТИЛСТИРОЛЫ

В предыдущем сообщении [1] нами показано, что применение метода высоких давлений дает возможность преодолеть пространственные затруднения в реакции полимеризации пара-замещенных α-метилстиролов по радикальному механизму. При давлении 6000 *атм* из *p*, α-диметилстирола, *p*-хлор- и *p*-бром-α-метилстиролов были получены твердые, стекловидные гомополимеры. Было показано также, что с увеличением давления растет скорость полимеризации и молекулярный вес продуктов реакции. В настоящем исследовании нами изучалась способность к полимеризации под давлением орто-замещенных α-метилстиролов: *o*, α-диметилстирола, *o*-хлор-α-метилстирола и 2,5-дихлор-α-метилстирола.

Известно, что *o*-хлор-α-метилстирол не полимеризуется ни по радикальному, ни по ионному механизму, а также не вступает в реакцию сополимеризации [2]. В литературе нет никаких сведений о склонности к полимеризации *o*, α-диметилстирола и 2,5-дихлор-α-метилстирола. Так же, как и в случае *p*-замещенных α-метилстиролов, исследование полимеризации орто-замещенных мономеров проводилось нами при давлениях до 6000 *атм* и температурах 120—180° в присутствии и в отсутствие инициаторов. Исследуемые орто-замещенные α-метилстиролы были подвергнуты также реакции сополимеризации со стиролом и *p*-хлорстиролом в условиях высокого давления.

В результате исследования нами установлено, что *o*-замещенные α-метилстиролы: *o*, α-диметилстирол, *o*-хлор-α-метилстирол и 2,5-дихлор-α-метилстирол, не способны к гомополимеризации по радикальному механизму при применении давления порядка 6000 *атм*, однако они образуют в этих условиях сополимеры со стиролом и *p*-хлорстиролом. Результаты сополимеризации представлены в таблице.

Таким образом, стерические факторы в молекулах изученных ортозамещенных α-метилстиролов, обусловленные наличием как экранирующего эффекта, вызываемого α-метильной группой, так и блокирующего эффекта, производимого орто-заместителями [3], являются настолько значительными, что не могут быть преодолены давлениями ~6000 *атм*. Однако подобно тому, как пара-замещенные α-метилстиролы, не способные к радикальной гомополимеризации в обычных условиях, легко образуют сополимеры с различными ненасыщенными соединениями, орто-замещенные α-метилстиролы при применении высокого давления приобретают способность вступать в реакцию сополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

***o*, α-Диметилстирол.** Мономер был получен по описанному в литературе методу [4] из *o*-бромтолуола при помощи реакции Гриньяра. Выход продукта с т. кип. 54 (11 *мм*) и n_D^{20} 1,5149 составлял 54,5% от теорет. Найдено: C 90,61; 90,43; H 9,29; 9,08%. $C_{10}H_{12}$. Вычислено: C 90,85; H 9,15%.

Таблица

Сополимеризация орто-замещенных α-метилстиролов при 6000 *атм*, 120° в течение 5 час. в присутствии 5 вес.% перекиси трет. бутила

Номер опыта	Состав реакционной смеси			Продукты сополимеризации									
	мономер 1	мономер 2	соотношение мономеров 1 и 2 в молях	внешний вид продукта сополимеризации	характеристика переосажд. полимера	выход переосаж. полимера в % от мономера	$\eta_{уд}/c$*	найдено в %			вычислено в % по Cl		n/m**
								C	H	Cl	C	H	
1	*о*-Хлор-α метилстирол	Стирол	1 : 3	Твердый, желтоватый, резиноподобный	Белый хлопьевидный порошок	74,4	0,680	89,37 89,31	7,70 7,53	3,34 3,37	89,26	7,49	9
2	2,5-Дихлор-α-метилстирол	Стирол	1 : 3	Бесцветный, эластичный	»	72,2	0,471	84,92 85,01	7,07 7,17	7,85 7,88	85,22	7,04	7
3	*о*, α-Диметилстирол	*p*-Хлорстирол	1 : 3	Клейкая смола	Белый порошок	51,6	0,446	71,01 71,01	5,48 5,48	23,75 23,48	71,04	5,41	1/11

* $c = 0,485$ *г*/100 *мл*

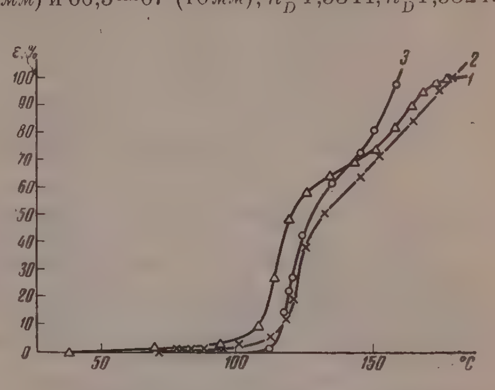
** $n/m = \dfrac{\dfrac{a \cdot 35,5 \cdot 100}{\text{Cl}, \%} - M_2}{M_1}$.

где n — число молей мономера, не содержащего хлор; m — число молей мономера, содержащего хлор; a — число атомов хлора в мономере; M_1 — молекулярный вес мономера, не содержащего хлор; M_2 — молекулярный вес мономера, содержащего хлор.

о-**Хлор-α-Метилстирол.** Мономер приготовлен по методике, предложенной Бахманом [2], из этилового эфира *о*-хлорбензойной кислоты, йодистого метила и магния. Выход соответствующего α-метилстирола составляет 88,5%; т. кип. 53,5—54,5° (4 *мм*) и 66,5—67° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5344; n_D^{20} 1,5324.

Найдено: С 71,45; 71,45; Н 6,11; 6,20; Cl 22,58; 22,49%. C_9H_9Cl. Вычислено: С 70,81; Н 5,96; С 23,23%.

2,5-Дихлор-α-метилстирол. Мономер был получен из 2,5-дихлорацетофенона, йодистого метила и магния при помощи реакцииГриньяра[5].Приготовленный с выходом 72,3% от теорет. 2,5 дихлор-α-метилстирол имел т. кип. 76—76,5° (5 *мм*); n_D^{25} 1,5492. Найдено: С 57,82; 57,75; Н 4,42; 4,32; Cl 38,06.; 38,00%. $C_9H_8Cl_2$. Вычислено: С 57,79; Н 4,33; Cl 37,89%.



Термомеханические свойства сополимеров:
1 — сополимер *о*-хлор-α-метилстирола и стирола; 2 — сополимер *о*,α-диметилстирола и *р*-хлорстирола; 3 — сополимер 2.5 — дихлор-α-метилстирола и стирола

Полимеризация и сополимеризация

Методика проведения опытов по полимеризации и сополимеризации при высоком давлении и обработка продуктов реакции аналогичны описанному в сообщении 1 [1]. Орто-замещенные α-метилстиролы подвергались нагреванию под давлением 6000 *атм* и температурах 120—180° без инициатора и в присутствии перекисей. Однако полимер получен не был.

Опыты по сополимеризации *о*,α-диметилстирола с *р*-хлорстиролом, *о*-хлор- и 2,5-дихлор-α-метилстиролов со стиролом, проведенные под давлением 6000 *атм*, при 120° в присутствии 5 вес.% перекиси трет-бутила, привели к получению сополимеров, растворимых в бензоле и его гомологах, для которых была измерена удельная вязкость в толуоле при 20° и определены термомеханические свойства (см. фиг.)

ВЫВОДЫ

1. Исследована полимеризация и сополимеризация орто-замещенных в ядре α-метилстиролов.

2. Давление ~6000 *атм* не способно преодолеть пространственные препятствия к полимеризации орто-замещенных α-метилстиролов.

3. При давлении 6000 *атм* получены сополимеры *о*-замещенных α-метилстиролов со стиролом и *р*-хлорстиролом и исследованы их термомеханические свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова и И. М. Столетова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, № 8, 1471.
2. G. B. Bachman, R. W. Finholt, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 622 (1948).
3. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 751.
4. H. Pines, D. R. Strehlau, V. N. Ipatieff. J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5522 (1950).
5. D. T. Mowry, W. F. Huber, E. L. Ringwald, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 851 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. С. НОВИКОВ, И. С. КОРСАКОВА и К. К. БАБИЕВСКИЙ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,1-ДИНИТРОЭТАНА К 1-НИТРОАЛКЕНАМ-1

Реакция присоединения нитроалканов к нитроалкенам открывает широкие возможности к получению разнообразных нитроуглеводородов. В литературе описано несколько примеров присоединения простейших мононитроалканов к 1-нитроалкенам [1, 2] в присутствии катализаторов

$$RR'CHNO_2 + R''CH = CHNO_2 \rightarrow RR'C(NO_2) - CH_2NO_2$$

Для синтеза динитропроизводных можно использовать также соли нитроалканов, легко реагирующие с нитроалкенами [3]. В отсутствие катализаторов идет присоединение тринитрометана к нитроэтилену [4] и 2-нитроалкенам [5].

Нам представлялось интересным исследовать присоединение к нитроалкенам динитроалканов, имеющих один подвижный атом водорода, в частности, 1, 1-динитроэтана. Имеется указание, что 1, 1-динитроэтан медленно присоединяется в присутствии катализатора «тритона Б» к такому реакционноспособному нитроалкену, как 2-нитропропен [6]; присоединение 1, 1-динитроэтана к 1-нитроалкенам ранее никем не исследовалось.

В качестве исходных нитроалкенов были выбраны: нитроэтилен, 1-нитропропен-1, 1-нитробутен-1 и 1-нитропентен-1. Присоединение 1, 1-динитроэтана производилось в метиловом спирте, содержащем ~10% воды. Проведенные опыты показали, что реакция 1, 1-динитроэтана с 1-нитроалкенами-1 протекает быстро при 60° в присутствии небольших количеств ацетата натрия, при этом с хорошими выходами образуются соответствующие тринитроалканы:

$$R - CH = CHNO_2 + CH_3 - CH(NO_2)_2 \rightarrow CH_3 - C(NO_2)_2 - CH(R) - CH_2NO_2$$

$$(R - H,\quad CH_3,\quad C_2H_5,\quad h - C_3H_7)$$

Следует отметить, что присоединение 1, 1-динитроэтана к нитроэтилену идет в отсутствие катализатора, однако продукт реакции при этом получается загрязненным примесями, что, по-видимому, объясняется частичной полимеризацией нитроэтилена и образованием 2,5,5-тринитро-3-аза-4-оксагексена-2 [7], который был выделен в качестве побочного продукта при получении 2,2,4-тринитро-3-метилбутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение 1,1-динитроэтана к нитроэтилену. 7,3 *г* (0,1 *М*) нитроэтилена прибавляли по каплям в течение 30 мин. к перемешиваемому раствору 48,0 *г* (0,4 *М*) 1,1-динитроэтана в 35 *мл* метанола и 5 *мл* воды, причем температура смеси повышалась от 20 до 35°. После окончания прибавления всего нитроэтилена смесь перемешивали 5 час. при 50° и оставляли на ночь. Полученный раствор разбавляли водой, масло отделяли, а водный слой обрабатывали эфиром. Эфирный экстракт и масло объединяли и промывали водой и насыщенным раствором поваренной соли. После удаления эфира и отгонки избытка 1,1-динитроэтана (34,8 *г*) при 60—62° (5 *мм*) остаток (18,6 *г*) перегоняли в атмосфере азота при 114—115° (1 *мм*). Выход 2,2,4-тринитробутана 9,8 *г* (50,7% от теорет.), светло-желтое масло с n_D^{20} 1,4765, d_4^{20} 1,4488. найдено *MR* 37,58; вычислено *MR* 37,53. Найдено: С 25,88; 25,96; Н 3,70; 3,85; N 21,17; 21,10%. $C_4H_7N_3O_6$. Вычислено: С 24,88; Н 3,65; N 21,74%.

Получение 2,2,4-тринитро-3-метилбутана. 8,7 *г* (0,1 *М*) 1-нитропропена-1 прибавляли по каплям при перемешивании к раствору 48 *г* (0,4 *М*) 1,1-динитроэтана и 0,5 *г* уксуснокислого натрия в 50 *мл* 90%-ного метанола. Смесь перемешивали при 60° в течение 3 час., охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Масло отделяли, водный слой извлекали эфиром, промывали насыщенным раствором поваренной соли и сушили над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме. Получено две фракции: I—31,3 *г* 1,1-динитроэтана с т. кип. 59-61° (5 *мм*) и II—19,1 *г* с т. кип. 106° (0,5 *мм*) и n_D^{20} 1,4730. Из фракции II через 24 часа выкристаллизовывалось 0,8 *г* кристаллического продукта, представляющего собой 2,5,5-тринитро-3-аза-4-оксагексен-2 с т. пл. 121—121,5°. Найдено: С 21,96; 21,81; Н 2,83; 2,88; N 25,26; 25,28%. $C_4H_6N_4O_7$. Вычислено: С 21,62; Н 2,75; N 25,23 %.

При повторной перегонке фильтрата фракции II получено 17,8 *г* 2,2,4-тринитро-3-метилбутана (86,3% от теорет.) с т. кип. 130—131° (1 *мм*); n_D^{20}1,4738; d_4^{20}1,3862; найдено *MR* 42,02; вычислено *MR* 42,12. Найдено С 29,44; 29,56; Н 4,43; 4,39; N 20,24; 20,30%. $C_5H_9N_3O_6$. Вычислено: С 29,10; Н 4,39; N 20,29%.

Получение 2,2,4-тринитро-3-этилбутана. 10,1 *г* (0,1 *М*) 1-нитробутена-1 прибавляли по каплям к раствору 48 *г* 1,1-динитроэтана и 0,5 *г* уксуснокислого натрия в 50 *мл* 90%-ного метанола. Полученную смесь нагревали при 60° в течение 2 час., охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой, подкисляли 2 N соляной кислотой до слабокислой реакции на лакмус. Выделившееся масло отделяли, а водный слой извлекали эфиром. Объединенные экстракты и масло промывали 50 *мл* насыщенного раствора поваренной соли и сушили над хлористым кальцием. После отгонки эфира и избытка 1,1-динитроэтана (32,6 *г*) перегоняли 2,2,4-тринитро-3-этилбутан при 129—130° (0,5 *мм*); выход 20,6 *г* (93,2% от теорет.).

При повторной перегонке получен 2,2,4-тринитро-3-этилбутан с т. кип. 128° (0,5 *мм*) в виде слегка желтоватого масла с n_D^{20}1,4775 и d_4^{20}1,3442; найдено *MR* 46,56; вычислено *MR* 46,76. Найдено: С 32,60; 32,22; Н 4,90; 4,90; N 19,12; 19,38%. $C_6H_{11}N_3O_6$. Вычислено: С 32,60; Н 5,02; N 19,00%.

Получение 2,2,4-тринитро-3-н. пропилбутана. Реакцию присоединения 1,1-динитроэтана к 1-нитропентену-1-проводили аналогичным образом (см. предыдущий опыт 3). Из 11,5 *г* 1-нитропентена-1 и 48 *г* 1,1-динитроэтана получили 57 *г* масла, при разгонке которого в вакууме выделяли следующие фракции: I — с т. кип. 80°(7 *мм*); 31,4 *г*; 1,1-динитроэтан; II—с т. кип. 140—141° (2 *мм*); 19,0 *г*; n_D^{20} 1,4740. Повторная перегонка фракции II дала 2,2,4-тринитро-3-*н*-пропилбутан с т. кип. 124—125° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4762; d_4^{20} 1,2960; найдено *MR* 51,25; вычислено *MR* 51,37. Найдено: С 36,22; 36,16; Н 5,59; 5,62; N 17,93; 17,72%. $C_7H_{13}N_3O_6$. Вычислено: С 35,75; Н 5,57; N 18,30%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения 1,1-динитроэтана к 1-нитроалкенам-1.
2. Показана возможность получения ряда новых нитроуглеводородов на основе этой реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lambert, H. Piggott, J. Chem. Soc. 1947, 1488.
2. D. Cook, C. Pierce, E. McBee, J. Amer. Chem. Soc. 76, 83 (1954).
3. C. T. Bahner, H. T. Kite, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3597 (1949).
4. R. Kirk, D. Othmer, Encyclopedia Chem. Technology 9, 451 (1952).
5. С. С. Новиков, К. К. Бабиевский и И. С. Корсакова, Докл. АН СССР 125, 560 (1959).
6. H. Shechter, L. Zeldin, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1276 (1951).
7. L. S. Belew, C. Grabiel, L. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1110 (1955).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. С. ФЕДОТОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИФЕНИЛБОРХЛОРИДА С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИФЕНИЛАМИНОБОРА

Продолжая исследование реакций между диарилборхлоридами и аминами [1], мы изучили поведение дифенилборхлорида по отношению к первичным жирным аминам. В отличие от вторичных аминов, с которыми дифенилборхлорид образует продукты замещения атома хлора на алкиламинные группы, первичные амины образуют с дифенилборхлоридом комплексные соединения, содержащие 2 молекулы амина на молекулу хлорида.

$$(C_6H_5)_2BCl + 2RNH_2 = (R_6H_5)_2\,BCl \cdot 2RNH_2 \qquad (I)$$

$$R = CH_3—;\ C_2H_5—;\ i\text{-}C_4H_9—.$$

Комплексные соединения бора с двумя азотсодержащими аддендами до сих пор не были известны. Из комплексов неорганических соединений бора были описаны Меервейном и Панвитцем [2] комплексы фтористого бора с двумя молекулами спирта или карбоновой кислоты, а из комплексов органических соединений бора известны соединения алкилбордифторидов с двумя молекулами спирта, полученные одним из нас и Щеголевой [3].

Диаминовым комплексам дифенилборхлорида возможно придать строение (II), с водородной связью между молекулами амина или гетерополярное строение (III)

$$(C_6H_5)_2\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{B}} — \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{N}} — H \ldots \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}} — R \quad (II) \qquad \left[(C_6H_5)_2B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHR\end{matrix}\right]^- NH_3R^+ \quad (III)$$

Солеобразный характер этих комплексов, проявляющийся в их плохой растворимости в органических растворителях и нелетучести, говорит в пользу строения (III). Диаминовые комплексы дифенилборхлорида (III) при нагревании расплавляются, а при дальнейшем повышении температуры (до 200—250°) претерпевают распад на N-алкилзамещенные дифениламинобора (IV) и хлористоводородную соль алкиламмония

$$\left[(C_6H_5)_2B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHR\end{matrix}\right]^- NH_3R^+ \longrightarrow (C_6H_5)_2\,BNHR + RNH_3Cl$$

$$(III) \qquad\qquad (IV)$$

$$R = CH_3^-;\quad C_2H_5^-;\quad i\text{-}C_4H_9.$$

Из полученных N-алкилзамещенных дифениламинобора этильное и изобутильное производные устойчивы при хранении, метильное же соединение (IV, $R = CH_3$) при стоянии превращается в кристаллический димер, обладающий, вероятно, циклическим строением (V), с двумя координационными связями между атомами бора и азота

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2 & B & — & N(CH_3)H \\ & \uparrow & & \downarrow \\ H(CH_3)N & — & & B(C_6H_5)_2 \end{matrix} \qquad (V)$$

Существование диаминовых комплексов дифенилборхлорида и их термические превращения проливают свет на механизм реакции замещения атомов галоида в борорганических галогенидах на аминные группы. Очевидно, реакции между дифенилборхлоридом и вторичными аминами также протекают через стадию образования соответствующих гетерополярных соединений типа (III), но только последние неустойчивы и распадаются уже при комнатной температуре на N-замещенные дифениламинобора и соли алкиламмония.

При действии аммиака, метиламина, изобутиламина, диэтиламина и анилина на ди-α-нафтилборхлорид образуются соответственно ди-α-нафтиламинобор (т. пл. 113—113,5°), ди-α-нафтилметиламинобор (т. пл. 104—105°), ди-α-нафтилизобутиламинобор [т. кип. 240—245° (1 *мм*)], ди-α-нафтилдиэтиламинобор (т. пл. 177—178°) и ди-α-нафтилфениламинобор (т. пл. 123—125°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс дифенилборхлорида с двумя молекулами изобутиламина (III) (R = *i*-C_4H_9). К эфирному раствору 10,7 *г* (0,05 *M*) дифенилборхлорида при перемешивании медленно прибавлялся раствор 8 *г* (0,1 *M*) изобутиламина в 50 *мл* абсолютного эфира. Наблюдалось разогревание и выпадение бесцветного кристаллического осадка. Реакционная масса перемешивалась в течение часа, а затем выпавший осадок отфильтровывался и промывался. Получено 15,7 *г* (84,8% от теорет.) комплекса дифенилборхлорида с двумя молекулами изобутиламина; т. пл. 129—131° (в запаянном капилляре). Найдено: C 68,94; 70,17; H 9,51; 9,88; B 2,91; 3,10; Cl 10,05; 10,51; N 8,36; 8,40%. $C_{20}H_{32}BN_2Cl$. Вычислено: C 69,31; H 9,30; B 3,12; Cl 10,24; N 8,08.

Комплекс дифенилборхлорида с двумя молекулами этиламина (III) (R = C_2H_5). К 8,8 *г* (0,044 *M*) дифенилборхлорида, растворенного в 20 *мл* абсолютного эфира и охлажденного до —10°, медленно при перемешивании прибавлялся раствор 4 *г* (0,09 *M*) этиламина в 30 *мл* абсолютного эфира. Получено 11,9 *г* (93% от теорет.) комплекса дифенилборхлорида с двумя молекулами этиламина, т. пл. 125—126° (в запаянном капилляре), в виде мелкокристаллического бесцветного порошка. Найдено: B 3,65; 3,45; Cl 12,69; 12,76; N 9,61; 9,38. $C_{16}H_{24}BN_2Cl$. Вычислено: B 3,72; Cl 12,22; N 9,64.

Комплекс дифенилборхлорида с двумя молекулами метиламина (III) (R=CH_3). В условиях предшествующего опыта из 11 *г* (0,055 *M*) дифенилборхлорида и 6,7 *г* (0,11 *M*) метиламина получено 14,1 *г* (95,9% от теорет.) комплекса дифенилборхлорида с двумя молекулами метиламина в виде бесцветного мелкокристаллического вещества. Комплекс размягчается при 150° и плавится растянуто при 165—220° (в запаянном капилляре). Найдено: B 4,11; 4,01; Cl 14,01; 13,96; N 10,94; 10,95. $C_{14}H_{20}BN_2Cl$. Вычислено B 4,12; Cl 13,52; N 10,70.

Дифенилэтиламинобор (IV) (R = C_2H_5). 9,86 *г* комплекса дифенилборхлорида с этиламином и 10 *мл* пиридина нагревались в запаянной ампуле в течение часа при 280—290°. После охлаждения реакционной массы жидкий продукт реакции сливался, от него отгонялся пиридин, а остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 5,35 *г* (76% от теорет.) дифенилэтиламинобора с т. кип. 84—85° (0,08—0,06 *мм*) в виде бесцветной жидкости; d_4^{20} 1,002; n_D^{20} 1,5780. Найдено: C 80,11; 80,11; H 7,71; 7,71; B 5,28; 4,94. $C_{14}H_{16}BN$. Вычислено: C 80,36; H 7,71; B 5,17.

В опыте получено 3,3 *г* солянокислого этиламина.

Дифенилизобутиламинобор (IV) (R = *i*-C_4H_9). 16 *г* комплекса дифенилборхлорида с изобутиламином расплавлялись при температуре 200—210°, и от полученного расплава при температуре 180—190° и давлении 25 *мм* отгонялись жидкие продукты реакции (10,46 *г*). Перешедшая в дистиллат часть исходного комплекса отделялась прибавлением эфира. Получено 7,8 *г* (81,4% от теорет., считая на вступивший в разложение комплекс) дифенилизобутиламинобора в виде бесцветного вещества с т. кип. 146—150° (3 *мм*); d_4^{20} 0,9752; n_D^{20}1,5606. Найдено: C 80,90; 80,88; H 8,52; 8,42; B 4,42; 4,37; мол. вес 239, 249. $C_{16}H_{20}BN$. Вычислено: C 81,03; H 8,50; B 4,56; мол. вес 237.

В опыте получено 4,5 *г* солянокислого изобутиламина с т. пл. 177—178°.

Дифенилметиламинобор (IV) (R = CH_3). 12,6 *г* комплекса дифенилборхлорида с метиламином нагревались полчаса при температуре 250—270°. Жидкие продукты разложения сливались и подвергались фракционированной перегонке. Получено 4 *г* (42,7% от теорет.) дифенилметиламинобора с т. кип. 140—141° (5 *мм*) в виде бесцветной густой жидкости; d_4^{20} 1,026; n_D^{20} 1,5952. Найдено: C 79,90; 79,92; H 7,00; 7,16; B 5,41; 5,49; N 6,95; 7,02. $C_{13}H_{14}BN$. Вычислено: C 80,11; H 7,24; B 5,55; N 7,18.

Дифенилметиламинобор при стоянии с выделением тепла превращается в димер (V), представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 61—63° (в запаянном капилляре). Найденный мол. вес 396, 4; вычислен 389,8. Димер при хранении изменяется.

ВЫВОДЫ

1. При действии первичных жирных аминов на дифенилборхлорид получаются комплексные соединения, содержащие две молекулы аддeнда на молекулу хлорида.
2. Пиролизом комплексов дифенилборхлорида с метиламином, этиламином и изобутиламином получены соответствующие N-алкильные замещенные дифениламинобора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. XII. 1958

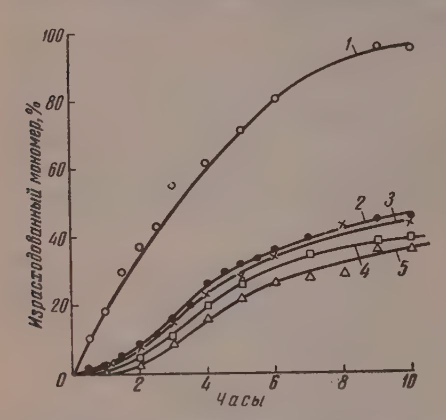
ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1511.
2. H. Meerwein, W. Panwitz, J. prakt. Chem. 141, 123 (1934).
3. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Ж. общ. химии 29, № 10 (1959).

Т. Д. КОЗАРЕНКО и К. Т. ПОРОШИН

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ АЛКОКСИЛЬНОГО ОСТАТКА ЭФИРОВ ГЛИЦИНА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Уже ранее было показано [1], что на скорость поликонденсации эфиров α-аминокислот существенное влияние оказывают различные вещества кислого характера. Более подробное изучение реакции поликонденсации эфиров глицина показало, что скорость этого процесса в большей мере зависит также от влияния алкоксильного остатка эфира глицина. Так, в ряду эфиров глицина: метиловый, этиловый, изопропиловый, н. пропиловый и н. бутиловый, скорость реакции поликонденсации при равных прочих условиях постепенно убывает. При этом метиловый эфир глицина отличается от всех остальных значительно большими величинами скорости, в то время как четыре других эфира между собой отличаются незначительно. Этим, вероятно, и можно объяснить обнаруженный ранее Качальским [2] факт, что в случае применения для поликонденсации метилового эфира глицина полученные продукты отличаются существенно большим молекулярным весом, чем продукты поликонденсации этилового и бутилового эфира глицина. С другой стороны, особое место метильного остатка в исследованном ряду позволяет сделать заключение, что для увеличения скорости реакции поликонденсации эфиров пептидов (которые, как известно, отличаются большой инертностью к этой реакции) этот остаток предпочтительнее перед другими. Можно полагать, что именно этими соображениями руководствовался Фишер [3], принимая для своих исследований по поликонденсации эфиров трипептидов их метиловые эфиры.



Зависимость количества израсходованного мономера от времени реакции поликонденсации эфиров глицина:

1 — метилового; 2 — этилового; 3 — изопропилового; 4 — н. пропилового; 5 — н. бутилового при 40° в присутствии 2% CO_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый, изопропиловый, н. пропиловый и н. бутиловый эфиры глицина, приготовленные по методу Фишера [4], и метиловый эфир, приготовленный по методу Качальского [2], после тщательной осушки над прокаленным поташом [5] перегонялись в вакууме и загружались в ампулы совместно с инициирующими добавками угольного ангидрида по описанной ранее методике [1]. Реакция проводилась в запаянных ампулах при температуре 40°±0,02. Завершенность процесса определялась количеством оставшегося неизрасходованным мономера, который извлекался из реакционной массы трехкратной экстракцией абсолютным эфиром, переводился в хлоргидрат соответствующего эфира и количественно определялся в виде этой соли весовым методом. Для перевода непрореагировавшего мономера в его хлоргидрат в объединенные эфирные вытяжки 2—3 мин. пропускалась струя сухого (газообразного) хлористого водорода. Хлоргидрат эфира глицина при этом выпадал в виде белого кристаллического порошка. Серный эфир отгонялся в вакууме (на водяной бане 60°), а остаток взвешивался и вычислялось количество мономера, соответствующего найденному хлоргидрату. Результаты опытов изображены графически на фигуре.

Обращает на себя внимание заметная разница скорости реакции метилового эфира глицина, в особенности в первые часы реакции. Визуально эта разница наблюдается тем, что в выбранных условиях отделение твердой фазы от поликонденсационной массы начинается уже в конце первого часа реакции, в то время как для остальных эфиров это явление начинается лишь на третьем часе. Следует отметить тот факт, что чем больше молекулярный вес алкоксильного остатка у эфира глицина, тем меньше скорость его реакции поликонденсации. Некоторым исключением в этом смысле, как видно из графика, является изопропиловый эфир глицина, скорость реакции поликонденсации которого почти не отличается от этилового. Заметное отличие в скорости реакции изопропилового эфира глицина от н. пропилового, возможно объясняется разветвленностью алкоксильного остатка, обладающего, как известно, большей подвижностью в реакциях подобного типа и приближающегося, в известной мере, к этоксильному,

как равному по длине цепи. Это любопытное сходство этилового эфира глицина с изопропиловым распространяется не только на скорость реакции поликонденсации, но также и на характер поликонденсата (количество твердой фазы, дикетопиперазина и других компонентов смеси).

Определение количества дикетопиперазина по описанной ранее методике [6] в твердой фазе поликонденсатов, полученных в реакции поликонденсации исследованных эфиров глицина в течение 10 час. при 40° и в присутствии 2% CO_2, показало, что существенное отличие здесь также составляет метиловый эфир, в его поликонденсате содержание дикетопиперазина доходит до 53%, в то время как у других эфиров глицина это количество колеблется в пределах 18—23% (таблица).

Таблица 1

Эфиры глицина	Количества дикетопиперазина в продукте поликонденсации при 40° в течение 10 час., в присутствии 2% CO_2, в %
Метиловый	53
Этиловый	22
Изопропиловый	21,5
н. Пропиловый	18
н. Бутиловый	20

Подобное явление наблюдается также и для *DL*-аланина, для которого его метиловый эфир в реакции поликонденсации дает почти количественный выход дикетопиперазина (96%), в то время как этиловый эфир *DL*-аланина в тех же условиях образует 70% дикетопиперазина и ~30% эфиров полиаланина, что находится в соответствии с литературными данными [3], указывающими на большую склонность метилового эфира α-аминокислот к реакции циклизации. Все это наглядно показывает, как не безразличен выбор соответствующего алкоксильного остатка для тех или иных целей превращения эфиров α-аминокислот.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы скорости реакции поликонденсации метилового, этилового, изопропилового, н. пропилового и н. бутилового эфиров глицина и показано, что эта скорость убывает соответственно перечисленным алкоксильным остаткам.
2. Метоксильный остаток эфирной группы глицина занимает особое место среди других изученных остатков как по скорости реакции поликонденсации эфира глицина, так и по выходу дикетопиперазина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26. XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 663.
2. M. Frankel, E. Katchalski, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2264 (1942).
3. E. Fischer, Ber. 39, 455 (1906).
4. E. Fischer, Ber. 34, 433, 2864 (1901).
5. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1112.
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 773.

М. И. БАТУЕВ, А. П. МЕЩЕРЯКОВ и А. Д. МАТВЕЕВА

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Спектр дивинилацетилена* был снят на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы:

$CH_2{=}CH-C{\equiv}C-CH{=}CH_2$ Δν *см*$^{-1}$; 188 (1), 213 (1), 241(1), 259(1), 524(1 дв), 600 (1*), 627 (1*), 671(2**), 680(2**), 699(1**), 710(2**), 771(0*), 779(6*р), 790(6*р), 855 (0), 914(1*), 931(1*), 992(6), 1004(4), 1033(2дв), 1070(4), 1113(1), 1174(2дв), 1190(1), 1208(2), 1233(2), 1259(2), 1292(8 дв), 1404(9), 1586(10*), 1601(10*), 1629(2дв), 2165(7ш), 2206(10ш), 2361(1), 2926(6), 3009(4), 3067(2), 3108(2).

В области тройной связи в спектре дивинилацетилена паблюдаются две основные

* Т. кип. 38,5° (130 *мм*); d_4^{20} 0,8153; n_D^{20} 1,4980.

частоты (интенсивный дублет 2165, 2206 $см^{-1}$)*, в области двойной связи — четыре частоты (интенсивный дублет 1586, 1601 $см^{-1}$ и другой в виде двух менее интенсивных линий, слившихся в одну двойную, слабо расщепленную — 1629 (дв/$см^{-1}$)).

По-видимому, появление указанных дублетов обусловлено образованием у дивинилацетилена изомеров (поворотных), а расщепление частот двойных связей необходимо рассматривать как расщепление частоты связанных колебаний двух одинаковых двойных связей в каждом из возможных изомеров. На вероятность изомерии указывает значительное превышение числа частот в спектре (44) сравнительно с теоретически максимально возможным их числом (30). Далее, как известно [1], в сопряженных системах типа дивинилацетилена и т. п. наблюдается аномально большая диамагнитная восприимчивость в направлении, нормальном к плоскости сопряженных кратных связей. Это обстоятельство указывает на то, что соответствующие электромагнитные взаимодействия в молекуле дивинилацетилена таковы, что кратные связи в ней расположены в одной плоскости, обуславливая минимум энергии системы. В этой плоскости дивинилацетилен может принимать только две возможные изометрические конфигурации — цисоидную (I) и трансоидную (II)** с возможным значительным разделяющим их потенциальным барьером

```
                                                                 H
                                                                 |
    H               H                    H                       C — H
    |               |                    |                      //
    C — C ≡ C — C                        C — C ≡ C — C
   //               \\                  //                       |
H — C                 C — H          H — C                       H
    |                 |                  |
    H                 H                  H
          (I)                                    (II)
```

Обратимся к проявлению этих изомеров в спектрах. В инфракрасном спектре поглощения дивинилацетилена [4] не обнаружено основных частот в области тройной связи, но она наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния.

Так как отсутствие полосы тройной связи в инфракрасных спектрах поглощения не всегда строго связано с наличием центра симметрии в молекуле, но и с псевдоцентром [5], то на основании указанных фактов нельзя еще сделать заключения о том, что в жидком дивинилацетилене присутствует лишь форма (II) — симметричная***. В спектре инфракрасного поглощения жидкого дивинилацетилена в области двойных связей обнаружены [4] две полосы поглощения —1590 и 1608 $см^{-1}$, которые, очевидно, отвечают двум найденным нами (с бо̀льшей точностью) частотам колебаний в комбинационном спектре дивинилацетилена — 1586 и 1601 $см^{-1}$. Но обнаруженной нами в этом спектре другой пары частот в области двойной связи —1629 (дв) — в инфракрасном спектре не найдено [4]. Отсюда можно заключить, что эти последние частоты относятся, по-видимому, к форме (II), как имеющей центр симметрии; интенсивные же частоты 1586 и 1601 $см^{-1}$ относятся к преобладающей цисоидной форме (I). Компоненты указанных дублетов характеризуют симметричные и антисимметричные колебания двойных связей в изомерах (I) и (II). В цисоидной форме (I) связь колебаний двух двойных связей довольно значительна, на что указывает существенное расщепление частоты в дублете, составляющее 15 $см^{-1}$ (1601-1586 $см^{-1}$): связь же колебаний двух двойных связей в форме (II) слабая, расщепление частот лишь наметилось в двойном характере линии 1629 (дв.). Интенсивному дублету частот колебаний двойных связей в (I) соответствует интенсивная частота колебаний его тройной связи (2206 $см^{-1}$), слабому по интенсивности дублету частот колебаний двойных связей в форме (II) соответствует менее интенсивная частота колебаний его тройной связи (2165 $см^{-1}$).

Отмеченные различные взаимодействия двух двойных связей в (I) и (II) отражают различные по силе взаимодействия тройной связи с двойными в этих изомерах, что находит подтверждение еще в следующих данных. Центральная тройная связь у обоих поворотных изомеров дивинилацетилена сокращена по сравнению с длиной ее в ацетилене, как эталоне [8], причем в (I) более значительно, чем в (II), о чем свидетельствует большее повышение частоты тройной связи в (I) (на 241 $см^{-1}$), чем в (II) (на 200 $см^{-1}$) сравнительно с ацетиленом. Что же касается двойных связей, то они в [I] несколько удлинены, в (II), напротив, несколько сокращены сравнительно с длиной связи в этилене, как эталоне [8], на что указывает некоторое снижение частот колебаний двойных связей в (I) и повышение их в (II) сравнительно с этиленом (таблица).

---

* Слабая линия 2361 $см^{-1}$ является составной частотой: 1292 + 1070 $см^{-1}$.

** Аналогичные изомеры экспериментально констатируются в диеновых [2] и триеновых [3] системах.

*** Дипольный момент (II) следует ожидать равным нулю, V (I) — близким к нулю, почти равным ему. Попутно отметим, что у исследуемого ранее [6] соединения $Cl_3Si(H)C{=}C(H)SiCl_3$ дипольный момент следует ожидать равным нулю у транс-формы и близким к нулю у цис-формы; система эта аналогично дивинилацетилену может обладать псевдоцентром с вытекающими отсюда следствиями. Отметим, что у этой молекулы две частоты C =C равной интенсивности остаются таковыми при растворении этого вещества в CCl_4 при температуре, примерно на 25° ниже точки его плавления (см. также [7]).

Таблица

Тройная связь		Двойная связь	
соединения	ν в $см^{-1}$	соединения	ν в $см^{-1}$
Ацетилен (жидкий)	1965	Этилен (жидкий)	1621
Дивинилацетилен (I)	2206 (10)	Дивинилацетилен (I)	1586 (10) 1601 (10)
Дивинилацетилен (II)	2165 (7)	Дивинилацетилен (II)	1629 (2дв)

Другими словами, тройной связи с большей электронной плотностью в (I) соответствует в нем пара двойных связей с пониженной электронной плотностью и, напротив, тройной связи с пониженной электронной плотностью в (II) соответствует в нем пара двойных связей с повышенной электронной плотностью. Эти соотношения, по-видимому, связаны с бо́льшей асимметрией электронных оболочек углеродных атомов тройной связи в (I), чем в (II) и в силу этого — с бо̀льшим воздействием тройной связи на двойные в (I) сравнительно с (II). Действительно, сосредоточение трех пар электронов в тройной связи способствует сильному разэкранированию ядер ее углеродных атомов с их противоположной этой связи стороны (—$C^{+-}\equiv^{-+}C$—), причем гораздо большему, чем то, которое вызвано сосредоточением двух пар электронов в двойной связи($>C^{+-}=^{-+}C<$). В то же время три пары электронов тройной связи связаны более прочно, чем две пары электронов в двойной связи: первый потенциал ионизации тройной связи на 21 *ккал/моль* (на 9%) больше, чем этиленовой связи [9]. В результате этого воздействие со стороны значительно разэкранированного положительного ядра углеродного атома тройной связи на электронную плотность сопряженной с ней двойной связи оказывается существенным, а именно — расслабляющим, уменьшающим ее электронную плотность, т. е. понижающим ее колебательную частоту, а следовательно и энергию связи, и увеличивающим ее межатомное расстояние. Так, в винилацетилене (H_2C-CH — C≡CH) колебательная частота двойной связи понижена до 1595 $см^{-1}$ (против 1621 $см^{-1}$ в этилене) при повышении частоты тройной связи до 2099 $см^{-1}$ (против 1965 $см^{-1}$ в жидком ацетилене). Аналогичное имеет место в более сложной исследуемой системе — дивинилацетилене. Так как в (I) электронная плотность тройной связи больше, чем в (II), то в углеродных атомах тройной связи изомера (I) деформация электронной оболочки (разэкранирование положительного ядра) более значительна, чем у углеродных атомов тройной связи изомера (II). Результатом этого и является большее расслабляющее воздействие тройной связи на двойные связи в (I) сравнительно с (II). Это большее воздействие как по валентным связям, так и между непосредственно не связанными между собой атомами (полевое) обуславливает (в дополнение к сказанному в связи с аномальной диамагнитной восприимчивостью) более глубокий минимум в потенциальной кривой внутреннего вращения у (I) сравнительно с (II) и тем самым его преобладание в равновесной смеси (I) и (II)

ВЫВОДЫ

Дивинилацетилен в жидкой фазе существует, по-видимому, в смеси двух изомеров — цисоидной (I) и трансоидной (II) формах с преобладанием (I).

Институт горючих ископаемых
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Lonsdale, Bull. Soc. chim. France 1949, 476; А. Сельвуд, Магнетохимия, ИЛ, М., 1958.
2. R. S. Rasmussen, R. R. Bratain, J. Chem. Phys. 15, 131 (1947); C. M. Ribhards, J. R. Nielsen, J. Opt. Soc. America 40, 438 (1950).
3. K. Alder, H. Brachel, Liebigs. Ann. Chem. 608, 195 (1957); E. R. Lippincott, C. E. White, J. P. Sibilia, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2926 (1958).
4. K. K. Georgieff, W. T. Cave, K. G. Blakie, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5494 (1954).
5. J. H. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3441 (1949); N. A. Milas, O. L. Mageli, там же 74, 1471 (1952); R. Filler, M. Harnik, E. Jensen. Chem. Ind. 1957, 1322.
6. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко и Л. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1420.
7. М. И. Батуев, Ж. орган. химии 28, 3147 (1958).
8. М И. Батуев, и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1393.
9. A. D. Walsh, Quart. Rev. 2, 73 (1948).

Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и А. А. БАЛАНДИН

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИНИТРИЛА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КОБАЛЬТБОРИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Известно, что гидрирование динитрила адипиновой кислоты осложняется рядом побочных реакций, в которых образуются гексаметиленимин, бисгексаметилентриамин и другие соединения; их образование естественно, снижает выход гексаметилендиамина и, возможно, является причиной постепенного отравления катализатора. Появление вторичных аминов в продуктах реакции при температурах до 80—100° может быть объяснено [1] промежуточным образованием альдимина:

$$NC-(CH_2)_4-CN \xrightarrow{+H_2} NH_2-(CH_2)_5-CH=NH \xrightarrow{+H_2} NH_2-(CH_2)_6-NH_2. \quad (1)$$

$$NH_2-(CH_2)_5-CH=NH \xrightarrow{+H_2} \underbrace{CH_2-(CH_2)_4-CH_2}_{NH} + NH_3. \quad (2)$$

$$NH_2-(CH_2)_5-CH=NH + NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \to$$
$$\to NH_2-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2 + NH_3, \quad (3)$$

а при более высоких температурах также дезаминированием [2, 3] образовавшегося гексаметилендиамина:

$$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \nearrow \underbrace{CH_2-(CH_2)_4-CH_2}_{NH} + NH_3 \quad (4)$$

$$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \searrow NH_2-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2 + NH_3 \quad (5)$$

Чтобы предупредить взаимодействие альдимина с амином, реакцию проводят в присутствии аммиака [4]:

$$R-CH=NH \xrightarrow{+NH_3} RCH\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{+H_2} RCH_2NH_2 + NH_3$$

Часто рекомендуется прибавлять его в количествах, которые значительно превышают количества взятого в реакцию нитрила.

По-видимому, на Co-катализаторах реакция (1) сильно опережает реакции (2, 3), так как эти контакты проявляют большую селективность действия и более устойчивы, чем никелевые.

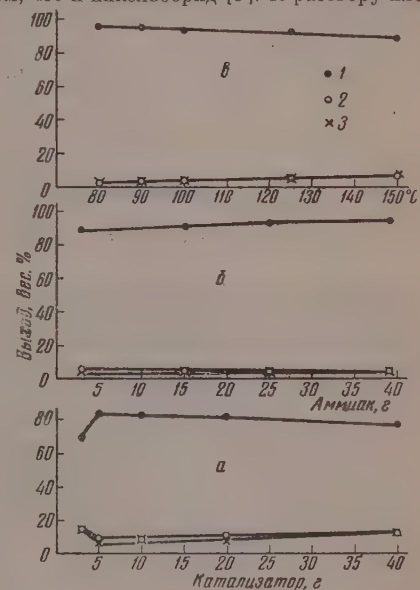
Таблица

Номер опыта	Вес в г		Начальное давление водорода в *атм*	Температура опытов в °C	Выход продуктов реакции на пропущенный динитрил в вес.%			Содержание триамита в остатке в вес.%
	катализатора	аммиака			гексаметиленимин	гексаметилендиамин	остаток	
1	3	—	130	100	14,3	71,0	14,7	85,7
2	5	—	130	100	9,1	83,6	7,3	60,3
3	10	—	135	100	9,0	81,9	9,1	58,3
4	20	—	130	100	10,9	82,1	7,0	52,0
5	40	—	130	100	12,2	75,5	12,3	18,0
6	5	3	128	100	6,3	89,0	4,7	47,6
7	5	15	130	100	5,4	90,7	3,9	46,4
8	5	25	125	100	3,8	92,6	3,6	64,6
9	5	39	130	100	4,3	92,7	3,0	48,0
10	10	10	130	100	4,6	89,3	6,1	47,7
11	10	13	100	80	1,6	95,7	2,7	—
12	5	26	130	90	3,1	94,4	2,4	45,3
13	5	24	130	125	5,5	90,9	3,6	54,9
14	5	25	130	150	6,0	87,0	6,9	44,9

Недавно было показано, что борид никеля обладает значительной каталитической активностью в реакциях гидрирования сафрола, форфурола и бензонитрола. Катализатор, промотированный ~2% Cr, Mo, W, V [5] или отложенный на носителе [6], в ряде случаев более активен, чем скелетный никель. Метод его приготовления несложен, требует меньшего времени, чем приготовление скелетного никеля, и исключает операцию восстановления водородом при высокой температуре, необходимую для Co на носителе.

Представлялось интересным исследовать поведение в реакции гидрирования адипонитрила кобальтборида (Co_2B), каталитические свойства которого в литературе не описаны. Катализатор готовился тем же методом, что и никельборид [5]. К раствору хлористого кобальта (25,2 *г* в 250 *мл* воды) постепенно в течение 20—30 мин. при помешивании добавлялся раствор боргидрида натрия (15 *г* в 60 *мл* воды). Осадок Co_2B промывался водой, а затем спиртом и хранился под слоем спирта. Катализатор непирофорен.

Гидрирование проводилось во вращающемся автоклаве, в который загружалось 50 *мл* динитрила и 5—10 *г* катализатора, до прекращения поглощения водорода. Гидрюр разгонялся на фракции гексаметиленимина, гексаметилендиамина и остаток, которые анализировались на содержание в них соответствующего амина титрованием 0,1 *N* соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора. ε-Аминокапронитрил отсутствовал в продуктах реакции. Подробно методика анализа описана в [7].



Влияние количества катализатора (*а*), аммиака (*б*) и температуры опыта (*в*) на выход:
1 — гексаметилендиамина; *2* — гексаметиленимина; *3* — остатка

Результаты опытов приведены в таблице и изображены на фигуре. Из опытов 1—5 и фиг. 1,*а* следует, что при применении Co_2B высокий выход диамина (71 — 83,6%) получается и в отсутствие аммиака. Достаточно прибавить ~6 вес. % аммиака (считая на динитрил), чтобы выход диамина достиг 89% (опыт 6). Большие количества аммиака (до ~80% вес) не оказывают заметного влияния (опыты 7 — 9, фиг. 1, *б*). Образование вторичных аминов, например на скелетном никелевом катализаторе, сильно ускоряется уже при повышении температуры выше 80—100°. Из опытов 7—8 и 10—14 и фиг. 1,*в* видно, что при применении Co_2B повышение температуры до 125—150° мало сказывается на выходе диамина.

Известно, что при непрерывном процессе — в проточной системе — весовое отношение катализатор/нитрил в сфере реакции обычно значительно больше, чем в условиях периодического процесса. Поэтому в работе изучалось также влияние количества катализатора на направление реакции. Из опытов 1—5 видно, что в отсутствие аммиака наиболее высокий выход гексаметилендиамина получен при количестве катализатора ~10% (опыт 2). С увеличением количества Co_2B в 8 раз, как это видно из фиг. 1, *а*, выход диамина снижается сравнительно мало. Поэтому можно ожидать, что и в условиях непрерывного процесса катализатор сохранит высокую селективность действия.

ВЫВОДЫ

1. Борид кобальта проявляет большую активность и высокую избирательность действия в реакции гидрирования динитрила адипиновой кислоты. В оптимальных условиях выход гексаметилендиамина составляет 90—94%, а вторичных аминов — не более 5—10%.

2. Селективность действия катализатора сохраняется и при применении небольших количеств аммиака (~6 вес. %), при увеличении количества катализатора до 80% и повышении температуры реакции до 125—150°. Это может служить указанием на то, что на Co_2B реакция (1) значительно опережает конкурирующие реакции (2, 3), а реакции (4) и (5) почти не имеют места.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Braun, G. Blessing, F. Zobel, Ber. 56, 1988 (1923).
2. Е. И. Сильченко и Л. Г. Кролик, Труды ВНИГИ, вып. I, Гостоптехиздат, 1948, стр. 133.
3. Е. Н. Зильберман и З. Д. Скорикова, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 471.
4. E. J. Schwoegler, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3499 (1939).
5. R. Paul, P. Bisson, N. Joseph, Comp. rend, 627 (1951); Inddustr and Engng Chem. 44, 1006 (1952).
6. Е. М. Адаскин и Б. Л. Лебедев, Химическая наука и промышленность 6, 801 (1957).
7. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева и Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 166.

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА

Впервые метилциклопропилкетон был получен в 1887 г. термическим разложением ацетилциклопропанкарбоновой кислоты [1]. Однако этот метод синтеза [1—3], а также метод окисления циклопропилалкенов [4, 5] не получили широкого распространения ввиду малой доступности исходного сырья. Синтез метилциклопропилкетона из циклопропилнитрила и CH_3MgBr не является перспективным из-за трудности получения циклопропилнитрила и малого выхода (40%) целевого продукта [6, 7]. Чисто теоретический интерес представляет получение метилциклопропилкетона перегонкой соли 1-триметиламмонийпентанона-4 с КОН [8].

Более доступным сырьем оказался ацетопропилбромид, при взаимодействии которого с C_2H_5ONa или с натриймалоновым эфиром Гольману и Перкину [9] удалось получить метилциклопропилкетон. Для превращения ацетопропилбромида в метилциклопропилкетон Липп [10] применил КОН. Идзьковская и Вагнер [11] получили метилциклопропилкетон с высоким выходом, так как не перегоняли его над твердым КОН [10]. Демьянову и Пинегину [12] удалось повторить опыт Вагнера, но также с небольшим количеством ацетопропилбромида. Когда же в реакцию вводилось 100 *г* ацетопропилбромида, выход метилциклопропилкетона снижался до 75—76% [13, 14]. Дальнейшее увеличение количества взятого в реакцию ацетопропилбромида еще больше снижает выход метилциклопропилкетона. Розанов [15], добавляя бромид к щелочи, получил метилциклопропилкетон с выходом 55—59%. Такое снижение выхода объясняется не изменением порядка прибавления реагентов, а увеличением масштабов реакции; Слободин и Шохор [16], повторив эту реакцию [15] с небольшим количеством ацетопропилбромида, получили сырой метилциклопропилкетон с выходом 92—95%. В заводских условиях метилциклопропилкетон из ацетопропилбромида получался только как побочный продукт при синтезе витамина B_1 [17].

Зелинский и Деньгин [18] впервые использовали вместо бромида ацетопропилхлорид и получили метилциклопропилкетон с выходом 60%. При смешении хлорида с щелочью Дьяконов [19] применил охлаждение. Очевидно, из-за больших потерь выход метилциклопропилкетона у него достигал только 43%.

В 1947 г. Форман [20] взял патент на замену ацетопропилбромида ацетопропилхлоридом в синтезе витамина B_1. При этом метилциклопропилкетон получался как побочный продукт с выходом менее 29%. Кэннон, Эллис и Лиил [21] получили из ацетопропилхлорида с 50%-ным NaOH метилциклопропилкетон с выходом 77—83%, а Смит и Роджер [22] получили с 50%-ным КОН этот кетон лишь с выходом 44%. Харт и Кэртис [23], проведя эту реакцию с 10%-ным водным раствором NaOH, получили метилциклопропилкетон с выходом 71%. При проведении этой реакции с твердым КОН выход метилциклопропилкетона достигал 74—78% [22, 24].

Исходный ацетопропилхлорид готовился различными методами. При взаимодействии циклопропана с хлористым ацетилом в хлороформе в присутствии $AlCl_3$ получался ацетопропилхлорид с выходом 30% [23]. Из α-ацетобутиролактона и соляной кислоты ацетопропилхлорид был приготовлен с выходом 88,5% [25]. Вероятно, за счет увеличения количества соляной кислоты этот выход был увеличен до 89—91% [21]. Такой высокий выход ацетопропилхлорида был достигнут проведением реакции в вакууме, а при атмосферном давлении он достигал только 61—67% [22]. В 1957 г. нами [24] был разработан способ получения ацетопропилхлорида из ацетопропилового спирта и соляной кислоты с выходом 64%. В настоящей работе этот выход был повышен до 76%.

Получение метилциклопропилкетона из ацетопропилового спирта через ацетопропилхлорид является более целесообразным, чем через ацетопропилбромид. Во-первых, максимальный выход ацетопропилбромида из ацетопропилового спирта

не превышает 75% [13], обычно же составляет 63% [14]. При этом получение ацетопропилбромида является более дорогим и сложным процессом, чем получение ацетопропилхлорида. Во-вторых, как было показано выше, выход метилциклопропилкетона из ацетопропилбромида уменьшается с увеличением количества реагентов. В настоящей работе нам удалось за счет улучшения методики повысить выход метилциклопропилкетона с 76% [22, 24] до 95%. При этом за один опыт нами получалось 578 *г* метилциклопропилкетона, что не является пределом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетопропилхлорид $CH_3COCH_2CH_2CH_2Cl$. 1800 *мл* соляной кислоты, помещенной в трехлитровую колбу, снабженную мешалкой и газоподводящей трубкой, были насыщены в течение 4 час. при перемешивании и охлаждении льдом с солью хлористым водородом, полученным из 1200 *мл* соляной кислоты и 900 *мл* серной кислоты при подогревании до 40°. Затем в течение 3 час. из капельной воронки в охлаждаемую колбу было добавлено при перемешивании 918 *г* ацетопропилового спирта с т. кип. 99,5° (12 *мм*), охлажденного до —5°. После этого охлаждение реакционной смеси прекращалось и перемешивание продолжалось в течение 16 час. при 20°. Затем содержимое колбы порциями выливалось в равный объем воды и каждый раз трижды экстрагировалось эфиром. Объединенные эфирные вытяжки (3,2 *л*) были высушены $CaCl_2$. После этого эфир был отогнан до 50°, а остаток разогнан в вакууме. Получено 826 *г* ацетопропилхлорида с т. кип. 63° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 1,0517; найдено *MR* 30,09; вычислено *MR* 30,12; выход 76,3%. Литературные данные [23]; т. кип. 77—78° (22 *мм*); n_D^{25} 1,4368.

Метилциклопропилкетон. 869 *г* ацетопропилхлорида добавлялось в течение 2 час. при охлаждении льдом к 790 *г* порошкообразного химически чистого KOH. После этого охлаждение прекращалось и реакционная смесь оставлялась на ночь. На следующий день смесь нагревалась при перемешивании в течение 8 час. до 60—75°; затем к ней добавлялось 600 *мл* теплой воды, и перемешивание продолжалось при 60° в течение 2 час. После охлаждения верхний слой отделялся и сушился KOH (~50 *г*), а в нижний слой добавлялась вода до полного растворения твердого осадка (~4 *л*). Затем водный раствор трижды экстрагировался эфиром и эфирные вытяжки (0,9 *л*) сушились KOH (~50 *г*). После отгонки эфира остаток вместе с верхним слоем разгонялся на колонке. Получено 578 *г* метилциклопропилкетона с т. кип. 110,2° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,8991; найдено *MR* 23,92; вычислено [26] *MR* 23,96; выход 95,1%. Литературные данные [27]: т. кип. 111,2° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,8991.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения метилциклопропилкетона из ацетопропилхлорида и едкого кали с выходом 95%.
2. Найдены условия синтеза ацетопропилхлорида из ацетопропилового спирта и соляной кислоты с выходом 76%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. C. Freer, W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 51, 820 (1887).
2. T. R. Marshall, W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 59, 853 (1891).
3. H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1951, 115; Chem. Abstrs 46, 3995 (1952).
4. Н. Кижнер и В. Клавикордов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва. 43, 595 (1911).
5. V. A. Slabey, P. H. Wise, Natl. Advisory. Comm. Aeronaut. Techn.-Note. 2398, 22 (1951); Chem. Abstrs. 46, 5535 (1952).
6. P. Bruylants, Recueil. trav. chim. 28, 180, Chem. Abstrs 3, 2700 (1909).
7. P. Bruylants, Bull. Soc. chim. Belg. 36, 519 (1927); Chem. Abstrs, 22, 582 (1928).
8. Я. М. Слободин и Н. А. Селезнева, Ж. общ. химии 23, 886 (1953).
9. H. G. Golman, W. H. Perkin, J. Chem. Soc 55, 352 (1889).
10. A. Lipp, Ber. 22, 1196 (1889).
11. М. Идзьковская и Е. Вагнер, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 30, 259 (1898).
12. Н. Я. Демьянов и С. А. Пинегин, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 46, 54 (1914).
13. Т. А. Фаворская и Н. В. Щербинская, Ж. общ. химии 23, 1485 (1953).
14. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и А. И. Малышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1399.

15. Н. А. Розанов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 48, 168 (1916).
16. Я. М. Слободин и И. Н. Шохор, Ж. общ. химии 21, 2001 (1951).
17. Г. В. Челинцев, Ж. общ. химии 14, 1070 (1944).
18. N. D. Zelinskii, E. F. Dengin, Ber. 55, 3354 (1922).
19. И. А. Дьяконов, Ж. общ. химии 10, 414 (1940).
20. S. E. Forman, Амер. пат. 2419259 (1947); Chem. Abstrs 41, 4509 (1947).
21. G. W. Cannon, R. C. Ellis, I. R. Leal, Organ. Syntheses 31, 74 (1951); Chem. Abstrs 46, 911 (1952).
22. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4049 (1951).
23. H. Hart, O. E. Curtis, J. Amer. Chem. Soc. 79, 931 (1957).
24. А. П. Мещеряков и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 780.
25. S. E. Forman, Англ. пат. 601803 (1948); Chem. Abstrs 42, 7787 (1948).
26. A. I. Vogel, W. Gresswell; G. H. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc. 1952, 514.
27. R. V. Volkenburch, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Amer. Soc. Chem. 71, 172 (1949).

Р. Н. СТЕРЛИН, И. Л. КНУНЯНЦ, Л. Н. ПИНКИНА и Р. Д. ЯЦЕНКО

ТЕТРАПЕРФТОРВИНИЛСИЛАН

Как известно, взаимодействие четыреххлористого кремния с алкил- и арилмагнийгалогенидами, практически вне зависимости от соотношений реагирующих веществ, приводит к образованию смеси моно-, ди-, триалкил (арил) хлорсиланов и тетраалкил (арил)силанов. Аналогичным образом с RMgX реагируют и алкилхлорсиланы; триалкилхлорсиланы этим методом могут быть превращены в тетраалкилсиланы с хорошим выходом. Несколько неожиданным оказался тот факт, что перфторвинилмагниййодид не вступает во взаимодействие с триметилхлор-, метилфенилдихлор- и фенилтрихлорсиланом. С четыреххлористым кремнием перфторвинилмагниййодид реагирует с образованием в качестве единственного продукта реакции — тетраперфторвинилсилана, представляющего собой бесцветную жидкость с т. кип. 119—120°.

В приведенном ниже ряду электронная плотность у атома кремния должна возрастать от $SiCl_4$ к $(CH_3)_3SiCl$

$$Cl-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{Si}}-Cl \qquad C_6H_5-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{Si}}-Cl \qquad C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{Si}}-Cl \qquad CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-Cl$$

Полученные нами результаты, по-видимому, можно объяснить тем, что способность к замещению атомов хлора перфторвинильной группой возрастает в обратном порядке. В случае же $SiCl_4$ введение первой перфторвинильной группы к кремнию приводит к еще большему уменьшению электронной плотности у центрального атома, а следовательно — к облегчению вступления второй и тем более третьей и четвертой $CF_2=CF$-групп.

Тетраперфторвинилсилан не разрушается под действием водных растворов кислот; действие же водных растворов щелочей приводит к количественному отщеплению трифторэтилена, идентифицированного по его дибромиду. Наблюдаемые свойства фторированного тетравинилсилана хорошо согласуются с известными фактами устойчивости Si—C-связи к кислотам и сравнительно легкого щелочного расщепления этой связи для гептафторпропильных производных кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраперфторвинилсилан. К охлажденному до —15° свежеприготовленному раствору перфторвинилмагниййодида (из 5,2 *г* Mg и 45 *г* $CF_2=CF$ в 220 *мл* абсолютного эфира) прибавлялось 7,4 *г* свежеперегнанного $SiCl_4$. Наблюдалось очень небольшое разогревание, а через 7 час. — выпадение осадка. Реакционная смесь оставлялась на ночь при —40°. На следующий день эфирный раствор сливался с осадка, а последний многократно промывался эфиром. Объединенный эфирный раствор подвергался разгонке. После отгонки эфира и перегонки остатка выделено 4,8 *г* вещества с т. кип. 119—120°, представляющего собой тетраперфторвинилсилан; выход 42% (на вошедший в реакцию $SiCl_4$); d_4^{20} 1,6182; n_D^{20} 1,3621; найдено *MR* 48,1; вычислено *MR* 47,93; найдено: C 26,7, 26,82; F 63,96; 63,52%. $C_8F_{12}Si$. Вычислено: C 27,20; F 64,80%.

Реакция тетраперфторвинилсилана со щелочью. В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником, соединенным с ампулой, охлаждаемой до —110°, помещалось 30 *мл* 15%-ного раствора KOH и по каплям прибавлялось 1,7 *г* $(CF_2—CF)_4Si$. Выделившийся газ (1,1 *г*) переносился в ампулу, где находилось 4 *г* брома. Ампула запаивалась и в течение 4 час. нагревалась в герметически закрытой стальной пробирке при 70—80°. Пробирка и ампула вскрывались, продукт реакции промывался гипосульфитом, водой, сушился над прокаленным сернокислым магнием и перегонялся. Получено 4,03 *г* вещества с т. кип. 74—76°, представляющего собой 1,1,2-трифтор-1,2-дибромэтан; выход 90%; d_4^{20} 2,2700; n_D^{20} 1,4128. По литературным данным [1]: т. кип. 74—75°; d_4^{20} 2,2713; n_D^{10} 1,4128.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием перфторвинилмагниййодида с четыреххлористым кремнием получен ранее не описанный тетраперфторвинилсилан.
2. Тетраперфторвинилсилан разлагается щелочью, с практически количественным образованием трифторэтилена.

Поступило
11. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 4259.

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН и Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ *К*-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В НЕКОТОРЫХ ГИДРИДАХ, БОРИДАХ И СИЛИЦИДАХ

Одним из наиболее прямых методов исследования химической связи в твердых телах является рентгено-спектральный метод [1]; его эффективность и пригодность для решения подобных вопросов была доказана неоднократно рядом исследователей [2]. Недавно при его помощи были получены новые данные, позволяющие выяснить ряд вопросов теории в отношении природы сил междуатомного взаимодействия в карбидах, нитридах и гидридах Ti, V и Mo [3—7]. В дальнейшем в сферу исследования были вовлечены силициды и бориды этих металлов. В настоящей работе сообщаются данные, относящиеся к боридам и силицидам титана. Для сравнения эти новые данные сопоставлены со спектрами поглощения титана в металле, его двуокиси и некоторых гидридах.

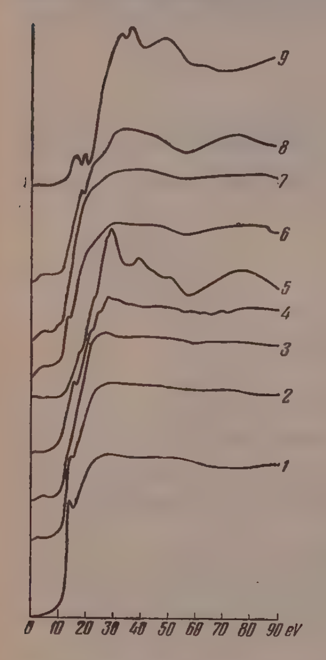
В отличие от карбидов, нитридов и гидридов, представляющих собой, с кристаллографической точки зрения, фазы внедрения, силициды являются фазами замещения и характеризуются присутствием в кристаллической решетке цепочных и слоистых элементов структуры [8]. Бориды переходных металлов представляют собой промежуточный класс соединений, располагающийся между интерметаллическими соединениями типа бериллидов и классическими фазами внедрения. Атомы бора в этих соединениях, так же как и атомы металлоида в силицидах, могут связываться друг с другом в цепочки, двумерные слои или трехмерные каркасы. В связи с этим структуры боридов и силицидов отличаются от структуры гидридов, карбидов и нитридов тех же элементов большей сложностью и разнообразием. В обоих случаях это связано, по-видимому, с более сложным характером химической связи в этих соединениях и более или менее ярко выраженной в каждом случае тенденцией бора или кремния к образованию направленных ковалентных связей.

Исследованные в настоящей работе бориды (TiB и TiB_2) и силициды (Ti_5Si_3; TiSi и $TiSi_2$) были изготовлены в Институте металлокерамики и специальных сплавов АН УССР. Экспериментальные условия проведения исследований и аппаратура были теми же, что и в предыдущих работах [5—7]. Оптимальная плотность поглотителей — 5 *мг/см*². Пересчитанные к шкале электрон-вольт *К*-края поглощения титана в этих соединениях вместе с полученными в тех же условиях спектрами поглощения элемента в металлическом титане и некоторых гидридах изображены на фигуре; их рассмотрение позволяет сделать следующие предварительные заключения.

1. Рентгено-спектральные исследования подтверждают гипотезу о металлоподобном состоянии водорода в гидридах переходных элементов, который, участвуя в образовании электронного коллектива сплава, отдает свои электроны в *nd*-полосу переходного металла в соединении. На рентгеновских спектрах поглощения титана это проявляется в постепенном уменьшении длинноволновой линии поглощения, обязанной переходу 1s-электронов элемента в 3d-полосу, при переходе от металла к гидридам с относительно небольшим содержанием водорода и в последующем ее полном исчезнове-

нии в сплавах, более богатых водородом. Как это было показано нами в другой работе (6), дальнейшее увеличение содержания водорода в гидридах титана не влияет на структуру рентгеновского K-края поглощения переходного металла. Совершенно аналогичные закономерности были наблюдены также при исследовании тонкой структуры спектров поглощения металла в гидридах ванадия [7].

2. Значительно более сложные закономерности наблюдаются в спектрах поглощения титана в боридах и силицидах. Если не говорить о некоторых незначительных по величине усложнениях в структуре спектра поглощения металла в монобориде титана*, то обращает на себя внимание большая степень сходства K-краев поглощения элемента в этом соединении и гидриде с умеренным содержанием водорода (кривые 2 и 4). Положение максимума длинноволновой полосы поглощения в спектре титана в монобориде титана и металле остается неизменным. В сплаве наблюдается лишь относительное ослабление интенсивности этой линии. Это может быть следствием как частичной металлизации сил связи Me—B в этом соединении, так и влияния ковалентных связей [4]. Замечательно, однако, что с увеличением числа атомов металлоида, приходящихся на атом металла в боридах, наблюдаются значительные изменения в структуре спектров поглощения титана, указывающие на ослабление в этих условиях «металлических» свойств соединения и возрастание роли ковалентных связей. К аналогичным заключениям о переходе в этих соединениях электронов из коллектива Me—B на ковалентные связи B — B можно придти и при анализе экспериментальных данных по теплотам образования боридов различных переходных элементов [9]. Это же хорошо согласуется с известным из кристаллохимии этих соединений фактом [10], что параллельно с увеличением удельного числа атомов бора в боридах переходных элементов проявляется тенденция к образованию обособленных структурных элементов из атомов металлоида.



Сопоставление рентгеновских K-спектров поглощения титана в металле и некоторых соединениях:

1—металл; 2—гидрид, содержащий 1% водорода; 3—гидрид, содержащий 2% водорода; 4—TiB; 5—TiB_2; 6—Ti_5Si_3; 7—TiSi; 8—$TiSi_2$; 9—TiO_2

3. Ограниченное количество экспериментального материала по тонкой структуре рентгеновских спектров атомов в силицидах переходных элементов, в сочетании со сложностью структуры этих соединений и сложным характером междуатомного взаимодействия в них, делает пока затруднительной детальную (количественную) интерпретацию этих данных. Для этого потребуются дополнительные исследования. Несомненным следствием полученного материала является, однако, вывод о том, что степень и характер участия $3d$-уровней переходного металла в организации «металлической» связи между атомами в силицидах различного состава может претерпевать значительные изменения. В одних случаях (TiSi), по-видимому, имеет место «заполнение» недостроенных 3d-уровней атомов переходного металла за счет электронов атомов металлоида, в других — более ярко проявляется ковалентный характер связи между этими элементами и имеет место лишь более или менее далеко зашедшая поляризация этой связи. На рентгеновских спектрах поглощения титана в различных силицидах это в первую очередь сказывается на энергии максимума длинноволновой полосы поглощения (изменение степени экранирования d-оболочки!) и изменении ее относительной интенсивности по сравнению с чистым металлом.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. В. Самсонову за предоставление исследованных в настоящей работе материалов.

ВЫВОДЫ

1. Методом рентгено-спектрального анализа подтверждена гипотеза о металлоподобном состоянии водорода в гидридах титана. Совпадение этих выводов с результатами проведенного ранее аналогичного исследования гидридов ванадия указывает на большую степень общности этих заключений.

---

* Их появление можно объяснить более сложной, чем у гидрида кристаллической структурой этого соединения.

2. Анализ экспериментального материала, относящегося к силицидам и боридам титана, указывает на то, что степень и характер участия 3*d*-уровней переходного металла в организации «металлической» связи между атомами в соединениях различного состава могут быть различными. По мере увеличения удельного числа атомов бора и кремния в соединениях проявляется тенденция к образованию обособленных структурных элементов из атомов металлоида, и связь между атомами приобретает более ковалентный характер.

Институт геохимии и аналитической химии
Академии наук СССР
и Одесский педагогический институт
им. Д. Н. Ушинского

Поступило
14. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и сплавах, Изд. АН СССР., М., 1950.
2. М. А. Дяткина, Успехи химии 24, 45 (1957).
3. Э. Е. Вайнштейн и Ю. Н. Васильев, Докл. АН СССР 114, 741, 53 (1957).
4. Р. Л. Баринский и Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, серия физ. 21, 1387 (1957).
5. Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый и Е. А. Жураковский, Докл. АН СССР 122, 365 (1958).
6. Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Жураковский и И. Б. Старый, Ж. неорган. химии 4, 245 (1959).
7. Е. А. Жураковский и Э. Е. Вайнштейн, Докл. АН СССР 127, вып. 2, 1959.
8. Я. С. Уманский и Г. В. Самсонов, Ж. физ. химии 30, 1526 (1956).
9. Г. В. Самсонов, Ж. физ. химии 30, 2057 (1956).
10. R. Kiessling, Fortschr. d. Chem. Forsohung 3, 41 (1954).

Е. И. СПЕРАНСКАЯ и И. Б. БАРСКАЯ

ГЕРМАНАТЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Систематическое изучение нами систем из двойных окислов, из которых один основной, другой кислотный [1—3], предусматривает накопление экспериментального материала по взаимодействию окислов, с установлением на первом этапе характера их взаимодействия в твердом состоянии, формы образующихся соединений и их свойств: температуры плавления, условий кристаллизации, структуры. Производные GeO_2 представляют собой важные неметаллические соединения, изучению которых в последнее время уделяется внимание. По данным [4, 5], двуокись германия образует с большинством окислов двувалентных элементов орто-соединения (Me_2GeO_4), из которых некоторые [5] обладают кубической сингонией шпинельного типа. К двувалентным элементам часто относят и свинец, что не совсем правильно, не образующего ортогерманата [3]. CuO тоже окисел двувалентного элемента, хотя формально Cu — элемент I группы. Джинетти [6] исследовал в системе CuO — GeO_2 только один состав 2 CuO + + GeO_2 и установил образование $CuGeO_3$, построенного по типу пироксена. В периодической системе медь находится между цинком и никелем, с окислами которых GeO_2 реагирует с образованием ортосоединений. Фазовые взаимоотношения в системе CuO — GeO_2 не установлены.

Таблица 1

Условия	Состав по синтезу в мол.%		Температуры эффектов на кривых нагревания в °С		
	CuO	GeO_2	термическая диссоциация CuO	плавление GeO_2	термическая диссоциация $CuGeO_3$
Препарат высушен при 230°	100,0	0,0	1026—1077		
Растворимая форма α-кварца	0,0	100,0	—	1116	—
Механическая смесь	50,0	50,0	1026	1116	1167
	66,6	33,3	1020	—	1170
Смеси выдержаны при 1000°	50,0	50,0	—	—	1179—1200
	66,6	33,3	1041	—	1176—1198

Таблица 2

Состав по синтезу в мол.%		Фазовый состав образцов, выдержанных при °С		
CuO	GeO_2	700	900	1000
66,6	33,3	$CuO + GeO_2$	$CuO + CuGeO_3$	$CuO + CuGeO_3$
50,0	50,0	$CuO + GeO_2$	$GeO_2 + CuGeO_3$	$CuGeO_3$
33,3	66,6	—	—	$GeO_2 + CuGeO_3$
25,0	75,0	—	—	$GeO_2 + CuGeO_3$
15,0	85,0	—	—	$GeO_2 + CuGeO_3$

Получение CuO проводилось обменной реакцией х. ч. веществ — $CuSO_4 + 2KOH$ в водном растворе. GeO_2 содержал основного вещества 99,999%. Работа проводилась в платиновых тиглях с применением термического и рентгенофазового анализов. Были исследованы следующие составы системы $CuO — GeO_2$: 15, 25, 33, 50, 66 и 75% CuO. Данные термического и рентгеновского анализов сведены соответственно в табл. 1 и 2.

Согласно этим данным взаимодействие окиси меди с двуокисью германия начинается при 800° и заканчивается при 1000° и не отмечается тепловым эффектом на термографических кривых смесей. Отсутствие теплового эффекта при взаимодействии окислов наблюдалось нами и ранее в тех случаях, когда один из окислов был окислом элемента побочной группы. В системе $CuO — GeO_2$ образуется только одно соединение $CuGeO_3$ — сине-зеленого цвета. Метагерманат меди [2] не плавится на воздухе при атмосферном давлении, а при 1179—1200° диссоциирует с выделением кислорода и переходом Cu^{+2} в Cu^{+1}. Температура плавления метагерманата меди лежит выше температуры плавления исходных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии окиси меди с двуокисью германия в интервале температур 800—1000° образуется метагерманат меди.
2. Изучены некоторые свойства этого соединения.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило 14. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Уразов и Е. И. Сперанская, Ж. неорган. химии 1, 1418 (1956).
2. Г. Г. Уразов, Е. И. Сперанская и З. Ф. Гуляницкая, Ж. неорган. химии 1, 1413 (1956).
3. Е. И. Сперанская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 162.
4. W. Ludekens, J. Inorg. and Nucl. Chem. 3, 281 (1956).
5. A. Durif-Varambon, A. F. Berteau, K. Panthenet, Ann. chimie 1, 525 (1956).
6. J. Ginetti, Bull. Soc. chim. belges 63, 209 (1954).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. В. НОГИНА и В. А. ДУБОВИЦКИЙ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ВО ВРЕМЕНИ СТЕПЕНИ АССОЦИАЦИИ АЛКОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИТАНА В БЕНЗОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Алкоксильные производные титана ассоциированы в растворах. Вопрос этот неоднократно обсуждался в литературе [1—5]. Куллинен с сотрудниками [1] изучали криоскопическим методом молекулярные веса тетраалкоксидов титана от $(C_2H_5O)_4Ti$ до $(n\text{-}C_6H_{13}O)_4Ti$ и нашли, что эти соединения ассоциированы в бензоле, а степень их ассоциации зависит от концентрации раствора и в условиях криоскопического опыта (при концентрации 1,1—1,2 мол.%) была ~2. Кофлан с сотрудниками [2], определяя тем же методом молекулярные веса трех тетраалкоксидов титана $(C_2H_5O)_4Ti$, $(n\text{-}C_3H_7O)_4Ti$, $(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$ и хлористого триэтоксититана $ClTi(OC_2H_5)_3$ нашли, что эти вещества в бензольном растворе (концентрация 1,0 мол. %) приближаются к тримерному состоянию. Бредли и Уордлоу с сотрудниками [3] применили эбулиоскопический метод определения молекулярных весов, однако и в этом случае ассоциация $(RO)_4Ti$

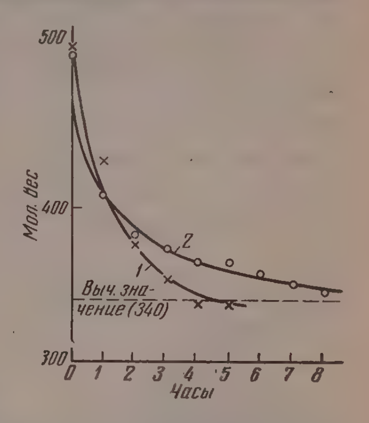
имела место. Например для $(C_2H_5O)_4Ti$ степень ассоциации равна 2,4. Эти же авторы утверждают, что значения молекулярных весов $(RO)_4Ti$ в кипящем бензольном растворе лишь незначительно зависят от концентрации и степень ассоциации практически не зависит от длины нормальных радикалов алкоксидов.

Из этого краткого обзора видно, что определение молекулярных весов органических соединений, содержащих титан, криоскопическим и эбулиоскопическим методами всегда приводило к значениям, резко завышенным по сравнению с вычисленными для формулы неассоциированного соединения. Нами установлено, что в достаточно разбавленных бензольных растворах (концентрация 0,1—0,2 мол. %) степень ассоциации веществ типов: $(RO)_4Ti$; $ClTi(OR)_3$;

$(RO)_2TiO$; $\begin{matrix}Cl \\ RO\end{matrix}\rangle TiO$;

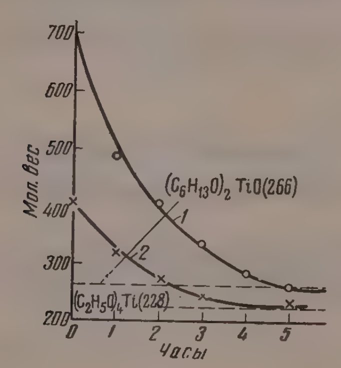
$\begin{matrix}Cl \\ RO\end{matrix}\rangle TiO\cdot ROH$; $Cl_2TiO\cdot 2ROH$,

как показывают криоскопические определения, непрерывно снижается со временем и доходит через несколько часов до единицы. Представляется интересным тот факт, что скорость этого процесса распада ассоциатов невелика; по-видимому, энергия активации диссоциации значительна.

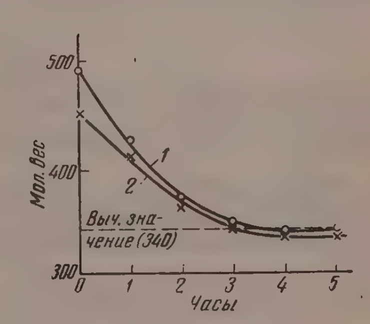


Фиг. 1. Изменение со временем значений молекулярного веса $(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$ в бензольном растворе

На фиг. 1 приведены кривые, показывающие изменение со временем значений молекулярного веса $(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$ в бензольном растворе при концентрации ~0,087 мол. %. При получении кривой *1* исследуемый раствор между измерениями выдерживался при комнатной температуре. Кривая *2* получена при выдерживании раствора между измерениями при 7°. На фиг. 2 приведена аналогичная кривая для бензольного раствора ди-н.гексоксититаноксида $(n\text{-}C_6H_{13}O)_2TiO$ (концентрация 0,111 мол. %), который оставляли между измерениями при комнатной температуре (кривая *1*), и аналогичная кривая *2* для тетраэтоксититана $(C_2H_5O)_4Ti$ (концентрация 0,161 мол. %). Следует отметить, что значения молекулярных весов, полученные после выдерживания растворов в течение нескольких часов, являются равновесными — не меняются по меньшей мере в течение двух суток.



Фиг. 2. Изменение со временем значений молекулярного веса $(n\text{-}C_6H_{13}O)_2TiO$ (кривая *1*) и $(C_2H_5O)_4Ti$ (кривая *2*)



Фиг. 3. Обратимость процесса диссоциации ассоциированных молекул $(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$ в бензольном растворе

Процесс диссоциации ассоциатов, как и следовало ожидать, обратим, что доказано следующим опытом. После того как был зафиксирован ход изменений молекулярного веса тетра-н.бутоксититана со временем (фиг. 3, кривая *1*), в вакууме на холоду был отогнан бензол, а выделенный таким образом тетра-*н*.бутоксититан вновь растворен в бензоле; при повторном определении молекулярного веса этого образца получена кривая,

очень близкая к первоначальной (фиг. 3, кривая 2). Показатель преломления выделенного из раствора тетра-н.бутокснтитана практически совпал (расхождение на 0,0009) с показателем исходного тетра-н.бутоксититана. Отсутствие влияния выдержки в бензольном растворе на показатель преломления и совпадение равновесного молекулярного веса с вычисленным для $(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$ показывает отсутствие химического взаимодействия между компонентами раствора. Таким образом, оставляя разбавленные бензольные растворы органических соединений, содержащих титан, стоять в течение нескольких часов при комнатной температуре, можно достигнуть распада ассоциатов и затем криоскопическим методом получить истинные значения молекулярных весов исследуемых соединений. В таблице мы приводим значения молекулярных весов, полученные нами.

Таблица

Формула вещества	Концентрация раствора в мол.%	Молекулярный вес	
		найденный	вычисленный
$(C_2H_5O)_4Ti$	0,184; 0,161	226; 232	228,1
$(n\text{-}C_3H_7O)_4Ti$	0,133; 0,140	278; 280	284,4
$(n\text{-}C_4H_9O)_4Ti$	0,098; 0,087	345; 338	340,5
$(C_2H_5O)_3TiCl$	0,153; 0,168	226; 228	218,5
$(C_2H_5O)_2TiO$	0,172; 0,216	160; 161	154,0
$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiO$	0,182; 0,124	190; 195	182,1
$(n\text{-}C_6H_{13}O)_2TiO$*	0,114; 0,111	271; 265	266,2
$(n\text{-}C_9H_{19}O)_2TiO$*	0,115; 0,095	322; 378	350,0
$(C_6H_5O)_2TiO$*	0,113; 0,100	241; 244	250,1
$(C_6H_5O)_2TiO \cdot C_6H_5OH$*	0,084; 0,093	346; 324	344,2
$[(C_2H_5)_3SiO]_2TiO$*	0,088; 0,102	310; 316	326,4
$(Cl)(n\text{-}C_3H_7O)TiO$*	0,083; 0,078	157; 153	158,5
$(Cl)(n\text{-}C_3H_7O)TiO \cdot n\text{-}C_3H_7OH$*	0,103; 0,110	222; 224	218,5
$Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH$*	0,080; 0,060	265; 254	255,0

* Вещества, помеченные звездочкой, получены нами впервые. Описание их синтеза и свойств будет опубликовано в ближайшем будущем.

ВЫВОДЫ

1. Степень ассоциации алкоксильных производных титана типов: $(RO)_4Ti$; $ClTi(OR)_3$; $(RO)_2TiO$; $(Cl)(RO)TiO$; $(Cl)(RO)TiO \cdot ROH$; $Cl_2TiO \cdot 2ROH$ в бензольном растворе уменьшается со временем.

2. Как показывают криоскопические определения, через несколько часов вещества этого типа ведут себя как мономерные. Это позволяет применить криоскопию для определения молекулярных весов алкоксильных производных титана в их мономерной форме.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Milward, G. Langlois, J. Appl. Chem. 1, 400 (1951).
2. C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson, R. W. Crowe, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5652 (1951).
3. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1953, 2025.
4. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1955, 721; 1955, 3977; 1957, 469.
5. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Докл. АН СССР 117, 249 (1957).

А. А. БАЛАНДИН, М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК, Г. И. ЛЕВИ и Л. А. ХЕЙФИЦ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ФОСФОРА ПРИ ДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА И ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА КАТАЛИЗАТОР ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Катализатор фосфорная кислота на активированном угле, предложенный в 1934 г. двумя из нас с сотрудниками [1], нашел себе достаточно широкое применение при проведении реакций дегидратации, алкилирования, полимеризации и др. В процессе работы с этим катализатором нами было замечено, что при его обезвоживании в токе водорода, начиная с температуры $\sim 400°$, на холодной части каталитической трубки образуется налет белого фосфора, который затем постепенно приобретает желтую и красновато-желтую окраску. Количества фосфора получаются довольно значительные: так, при пропускании чистого H_2 в течение 8 час. при 450° над 11,5 *г* катализатора, содержащего 36% вес. P_2O_5, из прибора было извлечено 0,5 *г* красного фосфора, не считая примеси белого фосфора, который при извлечении вспыхивал и сгорал. Наличие в H_2 следов кислорода снижает количество образующегося фосфора.

Образование фосфора происходит не только при упомянутом процессе обезвоживания, но и при проведении над предварительно обезвоженным в токе азота (при 450°) катализатором органических веществ при температуре $\sim 400°$ и выше как в токе H_2, так и в отсутствие каких-либо посторонних газов. Найдено, например, что после трех опытов при 350, 450 и 550° общей продолжительностью ~ 2 час. (не считая предварительного обезвоживания в токе азота и перерывов), в течение которых было пропущено 20 *г* фенола, содержание P_2O_5 в катализаторе падало с 36 до 14%, т. е. примерно на 60% от первоначального. При этом было замечено, что сливаемый из приемника катализат может содержать в себе растворенный фосфор; после высыхания капель такого катализата происходит самопроизвольное возгорание фосфора. Следует отметить, что при обезвоживании в токе азота, вплоть до 550°, образования фосфора не наблюдалось, однако при дальнейшем повышении температуры фосфор начинал выделяться. Если работа с катализатором проводилась при температурах не выше 350°, образование фосфора не происходило ни при каких условиях.

В заключение укажем, что объяснение факта образования элементарного фосфора в описанных случаях следует, видимо искать в особой активности поверхностных атомов углерода активированного угля и адсорбированного на этом угле водорода. В то время как значения констант равновесия восстановления фосфорного ангидрида углеродом (с образованием CO или CO_2) или водородом в стандартных условиях имеют порядок 10^{-2}—10^{-3}, при расчете для «наполовину сублимированного» углерода и «наполовину атомизированного» водорода величины их возрастают примерно в 10^4 раз.

ВЫВОДЫ

При контакте катализатора фосфорная кислота на активированном угле с водородом или парами органических веществ, начиная с 400° и выше, а также при обработке катализатора азотом при температуре $\sim 600°$ и выше, происходит образование элементарного фосфора. Высказано предположительное объяснение этого явления.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Турова, А. А. Баландин, М. С. Меркурова и М. В. Гусева, Ж. прикл. хим. 7, 1454 (1934).

В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и В. Е. ЛИМАНОВ

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ N-[β-(4-НИТРОФЕНИЛ)-ЭТИЛ] АНИЛИНА И N-[β-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)-ЭТИЛ] АНИЛИНА

В связи с изучением окраски в соединениях с отделенными хромофорными системами, построенными по схеме *B—K—Q—A—K*, был синтезирован ряд соединений типа (I) и типа (II), где *BK* — сложная электронофильная хромофорная система; *B* —

$$\underbrace{O_2N-C_6H_4}_{BK}-\underbrace{CH_2-CH_2-NR}_{Q}-C_6H_4-A \quad (AK = NR-C_6H_4-A)$$

$$\underbrace{O_2N-C_6H_3(NO_2)}_{BK}-\underbrace{CH_2-CH_2-NR}_{Q}-C_6H_4-A \quad (AK = NR-C_6H_4-A)$$

электронофильная хромофорная компонента [2]; *K* — конъюгированная система бензола; *AK* — сложная электронодонорная система (*A* — электронодонорная хромофорная компонента в *n*- или *m*-положениях к NR-группе); *Q* — группа, прерывающая сопряжение, R = H или CH_3. Окраска соединений данного типа в твердом состоянии связана с экзомолекулярным взаимодействием [1] системы *AK* с системой *BK*.

Задачей исследования явилось выяснить степень различного влияния *A* в *n*- или *m*-положениях к NR-группе, влияние замены водорода NH-группы на алкил и увеличения длины цепи *Q*, а также влияние введения второй нитрогруппы. Результаты исследований сведены в таблицу.

В случае *n*-положения *A* создается двудонорная контраполяризованная система *AKA*. В подобных двудонорных контрасистемах микроструктура определяется встречными влияниями двух доноров через π-систему бензольного ядра. В прежних исследованиях [1—4] было доказано, что это приводит к повышению общей электродонорности системы *AK*, к повышению ее способности взаимодействовать с электрофильными системами *BK*. В случае *A* в *m*-положении к NR-группе создается синполяризованная система с тремя слабыми электронодонорными центрами. Вследствие этого введение донора в *n*-положение к NR-группе должно давать значительно более сильное углубление окраски, чем введение в *m*-положение. Опыты подтвердили наши предположения. Введение второй донорной группы *A* углубляет окраску, причем, как видно из таблицы, введение группы *A* в *n*-положение к NR группе производит большее углубление окраски, чем введение группы *A* в *m*-положение (ср. 6 и 10). Интересно отметить явление хромоизомерии, наблюдающееся у данных соединений. Соединения кристаллизовались из спирта. При перекристаллизации из неполярного растворителя удалось выделить вторую форму, всегда значительно менее глубоко окрашенную, а иногда у второй формы менялась даже форма кристаллов (см. в таблице 3а и 3б, 4а и 4б и т. д.).

Если в случае введения второй донорной группы *A* углубление окраски объясняется увеличением электронодонорности системы, то при любом другом повышении электронодонорности должен наблюдаться такой же эффект. По степени электронодонорности аминогруппы располагаются в следующем порядке [5]:

$$NHCOCH_3 < NH_2 < NHCH_3 < NHCH_2CH_3 < N(CH_3)_2 < N(C_2H_5)_2.$$

Исходя из этого, нами синтезирован ряд соединений, в которых водород NH-группы замещен на группу CH_3. При этом наблюдалось ожидаемое углубление окраски. Спектры отражения подтвердили результаты визуальных наблюдений. Аналогичное явление наблюдается и для нитробензильных производных анилина (см. в таблице 1 и 11, 3а и 12, 13 и 15, 16а и 22). Увеличение электронодонорности должно иметь место и при замене $Q = CH_2 - NH$ на $Q = CH_2 - CH_2 - NH$. И действительно, при сравнении соответствующих нитробензольных производных анилина с нитрофенилэтильными у последних наблюдается довольно значительное углубление окраски (см. в таблице 1 и 13, 3а и 14, 11 и 15, 16а и 24, 18а и 25). Введение второй нитрогруппы вызывает углубление окраски от желтой до красной (см. в таблице 1, 16а, 3а и 18а и т. д.).

Сказанное выше наглядно доказывает, что любое усиление хотя бы одной части системы ВК — *Q* — АК, будь-то увеличение силы электронодонорной системы (АК) или электрофильной системы (ВК), приводит к углублению окраски для веществ в твердом виде в результате взаимодействий систем *AK* и *BK*.

Таблица *

№ по пор.	Формула	Синтез: загрузка	Синтез: время кипячения в часах	Синтез: т. пл. в °С	Синтез: выход в %	Цвет в порошке	Спектры отражения R в %: 400mμ	450mμ	500mμ	600mμ	700mμ
1	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2-NH-C_6H_5$	1 *M* НФХ + 4*M* анилина	18	69	18	Бледно-желтый	8,4	26	71	84,4	85,3
2	$O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH-C_6H_4-CH_3$	1 *M* НФХ + 3*M* *p*-толуидина	18	79	60	»	12,5	39,5	68	81	82,8
3а	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	1 *M* НФХ + 4 *M* *p*-анизидина	18	91	35	Оранжевый	8,0	12	26,8	72,8	81,5
3б	То же**	То же		91		Желто-оранжевый	19,5	28,5	48,5	77	81
4а	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OH$	1 *M* НФХ + 2*M* *p*-аминофенола	12,5	137	34	Светлокоричневый	6,0	8,5	17,0	55	78
4б	То же***	То же		137		Желто-оранжевый	11,5	15,0	26,5	63,5	79
5	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3$	1*M* НФХ + 3*M* *p*-аминоацетанилида	18	164	30	Светло-оранжевый	9,2	12,0	23,5	70	80
6	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NH_2$	Гидролиз продукта № 5 20%-ной соляной к-той	3	128	96	Коричневый	8,0	7,6	9,2	32,7	71
7	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	1*M* НФХ + 3*M* *m*-анизидина	18	85	23	Желтый	6,0	23,2	56,0	70	75,5
8	$O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH-C_6H_4-OH$	1*M* НФХ + 3*M* *m*-аминофенола	12,5	190	25	Коричн.-желтый	6,5	7,5	20,0	56	71
9	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3$	1*M* НФХ + 2*M* *m*-аминоацетанилида	25	137	20	Светло-оранжевый	8,4	10	24	71,5	80
10	$O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2NH-C_6H_4-NH_2$	Гидролиз продукта № 9 20%-ной соляной к-той	3	96	85	Желто-коричневый	7,5	18,5	44,5	65,5	72,5

Таблица * (продолжение)

№ по пор.	Формула	Синтез: загрузка	Синтез: время кипячения в часах	Синтез: т. пл. в °C	Синтез: выход в %	Цвет в порошке	Спектры отражения R в %: 400mμ	450mμ	500mμ	600mμ	700mμ
11	$O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2N(CH_3)-C_6H_5$	1*M* НФХ + 4*M* метиланилина	18	62	52	Желтый	5,0	9,7	52,8	76,0	81,0
12	$O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-N(CH_3)-C_6H_4-OCH_3$	1*M* НФХ + 3*M* *N*-метил-*p*-анизидина	18	79	34	Оранжево-красный	9,0	9,5	16,5	54,0	72,5
13	$O_2N-C_6H_4-CH_2NH-C_6H_5$	Получен готовый		68		Почти бесцветный	14	34	71,6	85	86,4
14	$O_2N-C_6H_4-CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	1*M* нитробензилхлорида + 2*M* *p*-анизидина	4	95	50	Светло-оранжевый	10,5	15	33	75,5	82,5
15	$O_2N-C_6H_4-CH_2N(CH_3)-C_6H_5$	1*M* нитробензилхлорида + 2*M* метиланилина	11	46	16,5	Бледно-желтый	8	22	76,8	80,5	82,8
16а	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_5$	1*M* DФХ + 2*M* анилина	15	98,5	24	Оранжево-красный	3,6	3,2	5,6	61	79
16б	То же	То же	—	98		Оранжевый	3,5	3,5	6,0	73	83
17	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-CH_3$	1*M* DФХ + 2*M* *p*-толуидина	7,5	82,5	45	Светло-красный	2,8	2,4	3,6	45,6	81
18а	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-CH_2-NH-C_6H_4-OCH_3$	1*M* DФХ + 2*M* *p*-анизидина	16	90	40	Красный	4,5	3,5	4	23,5	76,5
18б	То же **	То же	—	90,5		Оранжевый	12,5	13	14,5	42,0	76,5
19а	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3$	1*M* DХФ + 2*M* *p*-аминоацетанилида	15	125	50	»	7,3	7,7	14	54	76
19б	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3 \cdot H_2O$	То же	—	88—91		Красный	9,5	8,4	9,6	30	75,6

Таблица* (продолжение)

№ по пор.	Формула	Синтез				Цвет в порошке	Спектры отражения R в %				
		загрузка	время кипячения в часах	т. пл. в °С	выход в %		400mμ	450mμ	500mμ	600mμ	700mμ
20	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	1*M* DФХ + 2*M* *m*-анизидина	16	87	40	Оранжево-красный	4	3,1	6	62	75,4
21	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3$	1*M* DФХ + 3*M* *m*-аминоацетанилида	18,5	165	50	Оранжевый	3,5	3,8	6,5	70	85
22	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2N(CH_3)-C_6H_5$	1*M* DФХ + 2*M* метиланилина	30	132,5	25	Светло-красный	5	3,6	4,4	44	82
23	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-CH_2N(CH_3)-C_6H_4-OCH_3$	1*M* DФХ + 2*M* N-метил-*p*-анизидина	30	89	34	Красный	5,5	4,5	5,5	29	82
24	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-NH-C_6H_5$	Получен готовый	—	94		Ярко-желтый	6	11	43,5	74	82
25	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-NH-C_6H_4-OCH_3$	Получен готовый	—	97		Оранжевый	7	6,5	8,5	58	83

* Синтез мононитропроизводных проводился в среде изоамилового спирта, а динитропроизводных — в среде этилового спирта. Все соединения перекристаллизованы из спирта, если не указаны особо. Сокращения: НФХ — паранитрофенилэтилхлорид; ДФХ — 2,4-динитрофенилэтилхлорид.

** Из бензина с петролейным эфиром.

*** Из смеси толуола с бензином.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд соединений производных N-[β-(4-нитрофенил)-этил] анилина и N-[β-(2,4-динитрофенил)-этил]анилина.

2. Все соединения оказались глубоко окрашенными, несмотря на наличие в их соединительном звене двух CH_2 групп, исключающих возможность образования непрерывной конъюгированной цепи.

3. Любое увеличение электронодонорности фениламиновой группировки вызывает углубление окраски. Такой же эффект наблюдается при введении второй нитрогруппы в нитрофенильную систему.

4. Причину цветности рассматриваемых соединений в твердом состоянии следует искать в непосредственном взаимодействии электронодонорной системы с электронофильной при помощи экзомолекулярных сил, подобно образованию комплексных соединений нитротел с ароматическими аминами и фенолами.

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР и
Московский городской педагогический институт
им. Потемкина

Поступило
23. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Измаильский, Труды VIII совещания по вопросам анилинокрасочной химии в 1947 г., Изд. АН СССР, 1950, стр. 78; Сб. «Некоторые вопросы синтеза и применения красителей», ГОНТИ, Л., 1956, стр. 76.
2. В. А. Измаильский, Хим. наука и пром-сть 3, 232 (1958).
3. В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, Ж. общ. химии 9, 647, 1008, 1410 (1939).
4. В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Ж. общ. химии 7, 513, 523 (1937).
5. W. D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1184 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Реакция окисления сульфидов в настоящее время привлекает значительное внимание исследователей. В литературе имеются указания на возможность получения сульфонов из непредельных сульфидов без затрагивания двойной связи [1]. Полученные нами впервые бис-(алкилтио)- и бис-(арилтио)бутадиены-1,3 имеют большие синтетические возможности [2].

В настоящем письме мы сообщаем об окислении бис-тиобутадиенов-1,3 до дисульфонов с сохранением бутадиеновой структуры

$$C_6H_5SCH = CH - CH = CH - SC_6H_5 \ (I) \qquad C_6H_5S(O_2)CH = CH - CH = CH(O_2)SC_6H_5 \ (II)$$

$$\xrightarrow{H_2O_2}$$

$$C_2H_5SCH = CH - CH = CH - SC_2H_5 \ (III) \qquad C_2H_5S(O_2)CH = CH - CH = CH(O_2)SC_2H_5 \ (IV)$$

В качестве окислителя нами применялся избыток 28%-ного раствора перекиси водорода. Окисление 1,4-бисфенилтиобутадиена-1,3 велось в колбе при перемешивании в течение продолжительного времени при 50—55°. Полученный с выходом 80% от теорет. 1,4-бисфенилсульфонбутадиен-1,3 имел т. пл. 188—189°. Найдено: С 57,37; 57,25; Н 4,21; 4,09; S 18,97; 19,04%; мол. вес 337,57; 332,56. $C_{16}H_{14}S_2O_4$. Вычислено: С 57,46; Н 4,21; S 19,17%; мол. вес 334,42.

В случае 1,4-бисэтилтиобутадиена-1,3 окисление проводилось при низкой, а затем при комнатной температуре и был выделен с выходом 56% от теорет. 1,4-бисэтилсульфонбутадиен-1,3 с т. пл. 84—85°. Найдено: С 40,50; 40,56; Н 5,93; 5,93; S 27,05; 26,89%. $C_8H_{14}S_2O_4$. Вычислено: С 40,32; Н 5,92; S 26,91%.

Присутствие бутадиеновой структуры подтверждается наличием в инфракрасном спектре веществ интенсивных полос поглощения для (II) 1605 $см^{-1}$; для I 1602±5 $см^{-1}$; для (IV) 1598 $см^{-1}$; для III 1592±5 $см^{-1}$; для сульфонных групп полосы поглощения для (II) 1336 и 1155 $см^{-1}$, для (IV) 1322 и 1132 $см^{-1}$ [3].

М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило
7. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 635, 396 (1936) W. Rippe, Liebigs. Ann. Chem. 601, 81 (1956).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР 120, 301 (1958).
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, И. Л.— М., 1957.

ТРИС(ТРИАЛКИЛСИЛИЛ) АНТИМОНИТЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Кремнеорганические эфиры сурьмянистой кислоты $(R_3SiO)_3Sb$ до сих пор были неизвестны. Нами разработаны два метода синтеза этих соединений. Первый из них основан на азеотропной отгонке воды от смеси триалкилсиланолов с трехокисью сурьмы:

$$6R_3SiOH + Sb_2O_3 \rightleftarrows 2\,(R_3SiO)_3Sb + 3H_2O.$$

Выход трис(триалкилсилил)антимонитов при этом достигает 70%.

Другим путем синтеза является реакция переэтерификации триалкилантимонитов триорганосиланолами:

$$(R'O)_3Sb + 3R_3SiOH \rightleftarrows (R_3SiO)_3Sb + 3R'OH,$$

приводящая к образованию $(R_3SiO)_3Sb$ с выходом до 90%. Этими путями нами получены $[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_3Sb$ с т. кип. 160° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4588; d_4^{20} 1,1132; $[(C_2H_5)_3SiO]_3Sb$ с т. кип. 170° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 1,1041 и т. д. Из полученных данных нами впервые вычислена рефракция связи Sb—O равная 5,25 *мл*. Подробные данные будут опубликованы в ближайшее время.

Н. Ф. Орлов и М. Г. Воронков

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
11. V. 1959

ПЕРФТОРДИВИНИЛРТУТЬ

Глубокоуважаемый редактор!

При взаимодействии перфторвинилмагнийиодида и сулемы в эфирном растворе при —10—5° нами получена перфтордивинилртуть, представляющая собой бесцветную жидкость с неприятным раздражающим запахом, не растворимую в воде [т. кип. 65—66° (17 *мм*); найдено: C 13,48; F 30,08; Hg 55,6%. C_4F_6Hg. Вычислено: C 13,23; F 31,43; Hg 55,31%].

В сравнительно мягких условиях перфтордивинилртуть реагирует с йодом, количественно образуя перфторвинилйодид. Физические свойства диперфторвинилртути резко отличны от свойств перфторалкильных производных ртути, которые представляют собой твердые вещества с высокой температурой плавления, хорошо растворяющиеся в воде [1]. Если последние соединения напоминают галоидные производные ртути, и перфторалкильные радикалы в этих соединениях проявляют псевдогалоидные свойства, то перфтордивинилртуть напоминает алкильные или винильные производные ртути, а перфторвинильный радикал в них, как и в ряде других случаев, псевдогалоидных свойств не проявляет.

Р. Н. Стерлин, Ли-Вей-Ган и И. Л. Кнунянц

Поступило
18. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949, 2948.

О РАДИАЦИОННОМ ПОЛУЧЕНИИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ПРОПИЛЕНОМ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, полимеризация газообразных олефинов под действием γ-излучения протекает с трудом. Этилен, например, полимеризуется всего на 12,5% под давлением $\sim$ 90 *атм* при такой дозе как 36×10^6 рентген [1]. Поставленные нами опыты показали, что пропилен в конденсированном состоянии при комнатной температуре не полимеризуется, при дозах $\sim 5{,}0 \cdot 10^6$ рентген (γ-Co^{60}, мощность дозы$\sim$200 рентген/сек). С другой стороны акрилонитрил весьма легко полимеризуется под воздействием γ-излучения. Нам представлялось интересным проверить возможность радиационной сополимеризации акрилонитрила с пропиленом.

Смесь мономеров облучалась в пробирочных автоклавах при комнатной температуре (γ-Co^{60}; мощность дозы 200 рентген/сек; интегральные дозы 3,5—$10 \cdot 10^6$ рентген); продукт экстрагировался последовательно диметилформамидом, н. гептаном и эфиром; доля пропиленовых звеньев в сополимере в процентах рассчитывалась по данным элементарного анализа остатка после трех указанных экстракций. При изменении весового отношения пропилена к акрилонитрилу от 0,75 до 0,15 доля пропиленовых звеньев в сополимере падала от 26 до 12%.

Сополимер акрилонитрила с пропиленом был получен нами также при термической сополимеризации с перекисью бензоила (реакция проводилась в пробирочном автоклаве; температура — 75°, растворитель — толуол, количество перекиси бензоила $\sim$ 1% от веса смеси мономеров). Доля пропиленовых звеньев в этом случае при весовом отношении пропилена к акрилонитрилу равном 0,3, составляла 17,5%.

Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, А. Д. Литманович, Л. С. Полак и А. В. Топчиев

Институт нефтехимического синтеза Академии наук СССР

Поступило 20. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. T. D. Callian, J. Elektrochem. Soc. 103, 292 (1956).

АНОМАЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЫТЕСНЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА СТИРОЛОМ ИЗ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

Глубокоуважаемый редактор!

Циглером и сотрудниками на основании ряда своих работ [1, 2] было высказано положение, что присоединение гидрида алюминия и диалкилалюминий гидридов к α-олефинам приводит только к первичным алюминийтриалкилам. Первичные алюминийтриалкилы образуются также и при реакции вытеснения изобутилена соответствующим α-олефином из триизобутилалюминия.

Проводя реакцию вытеснения между триизобутилалюминием и стиролом, мы нашли, что в этом случае алюминий присоединяется как к первичному, так и ко вторичному атому углерода приблизительно в отношении 7 : 3, соответственно:

$$C_6H_5CH = CH_2 + i\text{-}C_4H_9al \rightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}\,al + C_6H_5CH_2CH_2\,al + i\text{-}C_4H_8;$$

$$al = {}^1/_3\,Al$$

Из смеси спиртов, полученных окислением кислородом продукта реакции вытеснения, после окисления их хромовым ангидридом в уксусной кислоте были выделены ацетофенон (2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 248°, семикарбазон, т. пл. 198°) и фенилуксусная кислота с т. пл. 76°. При действии двуокиси углерода на продукт реакции вытеснения мы выделили О-этилбензойную (т. пл. 68°) и гидрокоричную (т. пл. 47°) кислоты. Аналогичные результаты получены при изучении продукта присоединения диизобутилалюминийгидрида к стиролу.

Л. И. Захаркин и В. В. Гавриленко

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 22. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323 (1952).
2. K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 721 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 8

ХРОНИКА

ГОДИЧНОЕ ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТ 25 МАРТА 1959 г.

25 марта 1959 г. в Институте органической химии АН СССР состоялось годичное общее собрание Отделения химических наук. В отличие от прежних лет отчет о важнейших достижениях научных учреждений Отделения химических наук АН СССР и филиалов, а также краткая справка о научно-организационной деятельности Бюро Отделения за отчетный период были предварительно отпечатаны и розданы членам Отделения, представителям дирекции и общественных организаций Институтов. Это позволило академику-секретарю Отделения академику Н. Н. Семенову основное внимание в отчетном докладе посвятить вопросам перестройки работы Институтов Отделения в свете решений XXI съезда партии, а также майского Пленума ЦК КПСС.

Н. Н. Семенов отметил, что Академия наук СССР в равной степени должна заниматься двумя основными задачами: 1. Создавать в тесном контакте с промышленностью новые экономичные производственные процессы, научно возглавив их внедрение на всех этапах, от лаборатории до пуска заводов. 2. Осуществлять широкий смелый научный поиск, без которого невозможны крупные, подчас великие открытия. Под углом зрения этих задач он проанализировал деятельность институтов Отделения химических наук.

В жизни Отделения химических наук 1958 г. прошел под знаком замечательной инициативы нашей партии по дальнейшему мощному подъему химической промышленности, особенно промышленности полимеров, что нашло свое завершение в решениях XXI съезда. Бюро Химического отделения и затем все Отделение химических наук принимало деятельное участие в подготовке этих решений на протяжении всего года. Тотчас после решения майского Пленума ЦК началась перестройка работы Отделения и Институтов в соответствии с этими решениями, прежде всего в направлении решительного усиления работ в области полимеров, исходных и вспомогательных веществ для них. За истекшие с майского Пленума 10 месяцев достигнуты некоторые успехи в этом направлении. В большинстве институтов ряд лабораторных коллективов переключился на новую тематику и уже имеются некоторые существенные результаты по разработке и началу внедрения новых промышленных методов получения полимеров и исходных веществ, а также по синтезу новых полимеров и исследованию их свойств. Заметно возросли связи с Госпланом, Комитетом по химии, Научно-техническим комитетом, совнархозами и непосредственно с заводами.

К важнейшим достижениям в области полимеров относятся работы по энанту, по силоксановым полимерам, по органическим теплостойким стеклам, по новым полиэфирам, по новым методам получения уксусной кислоты, полипропилена, формальдегида, по скоростному крекингу нефтепродуктов для получения олефинов, по расшифровке метода получения полиформальдегида и др. Получены и успешно внедряются в промышленность теплостойкие и влагостойкие покрытия. Все эти важные и большие проблемы, решение которых остро необходимо для успешного выполнения семилетнего плана, ведутся в тесном контакте с заводами и проектными организациями, поддерживаются Госпланом и Комитетом по химии. Им открыта широкая дорога для быстрого внедрения. Институтами также выполнены работы общего, в ряде случаев теоретического характера, многие из которых будут иметь, по-видимому, и практическое значение.

Прежде всего этот год ознаменовался небывалым урожаем в смысле синтеза новых полимеров. Число таких полимеров исчисляется за отчетный период многими десятками. Среди них немало полимеров, которые будут иметь практическое значение. Значительно продвинулось вперед изучение механизма зарождения свободных радикалов под действием химически активных веществ, радиации, размалывания твердых веществ. Это открывает новые перспективы в области создания привитых и блок-полимеров. Обнаружены совершенно новые электрические и магнитные свойства некоторых новых специальных полимерных молекул. Возможно, что на этом пути удастся найти полимерные материалы, обладающие полупроводниковыми, проводниковыми и каталитическими свойствами.

Более широким фронтом начали развиваться работы по проблеме «Химия природных и биологически важных соединений». В отчетном году создан Институт химии природных соединений. Вместе с тем усилены работы по данной проблеме в ряде других институтов Отделения. Достигнуты известные успехи в области синтеза и изучения

свойств некоторых антибиотиков, стероидов, полипептидов и углевод-пептидных комплексов. Получены перспективные результаты по торможению развития раковых опухолей. Синтезированы соединения с высокой противоопухолевой активностью. Разработан метод синтеза новых обезболивающих препаратов, а также веществ с высокой антибактериальной и антигельминтной активностью. Синтезированы и исследованы новые вещества, обладающие инсектисидными свойствами.

Имеются достижения в области синтеза и исследования свойств соединений редких элементов, что имеет значение для создания новых способов получения редких элементов из различного сырья, а также новых методов анализа. Значительно расширены работы по химии веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами. Выяснилась специфика химической связи, предложены новые методы определения примесей в полупроводниках, новые методы получения высокочистых веществ. Достигнуты некоторые успехи в разработке топливного элемента, а также новых химических источников тока. Успешно развивались исследования по радиохимии и химии радиоактивных изотопов. На основании результатов физико-химического изучения геохимических процессов предложены новые методы для решения вопросов генезиса руд и пород. Широким фронтом проводились исследования по синтезу и изучению свойств элементоорганических соединений. Продолжались исследования в области теории строения, катализа, электрохимии, химии комплексных соединений, физико-химического анализа, изучения поверхностных свойств и в других направлениях.

О важнейших конкретных результатах исследований, проведенных в отчетном, 1958 г., кратко сообщил в своем докладе акад. Н. Н. Семенов. Однако в основном его доклад был посвящен критике существенных недостатков, имеющихся в работе как отдельных институтов, так и в работе Отделения в целом, а также наметке путей устранения указанных недостатков.

Значительное внимание в докладе акад. Н. Н. Семенов уделил вопросу развития новых экспериментальных методов и созданию новых приборов. Он отметил, что в текущем году создан ряд важных оптических и других методов исследования в Институте высокомолекулярных соединений. В ряде институтов Отделения все шире применяются методы парамагнитного резонанса, масс-спектрометрии.

В Институте химической физики создан новый прибор, позволяющий идентифицировать свободные радикалы даже в тех случаях, когда они возникают в весьма малых количествах в ходе реакции. Однако то, что удалось сделать, далеко не соответствует тому громадному эффекту, который может быть получен от применения новых методов экспериментирования. Общеизвестно, что в ряде случаев создание новых приборов и методов исследования приводило к величайшим открытиям, значение которых невозможно переоценить. Н. Н. Семенов сообщил, что в 1959 г. в состав Отделения вошло Конструкторское бюро аналитического приборостроения, имеющее прекрасные кадры конструкторов, небольшой завод и лаборатории. В этом Конструкторском бюро могут конструироваться и выпускаться небольшими сериями новые оригинальные приборы по техническим заданиям институтов.

Следует также шире применять в химии методы машинного счета, определять задачи для счетной машины, создать в институтах Отделения группы по программированию.

Большой интерес вызвало предложение Н. Н. Семенова, направленное на улучшение подбора кадров научных сотрудников для институтов Академии наук. Сущность его сводится к тому, чтобы дополнить существующую практику улучшения состава Академии за счет отсева наиболее слабых сотрудников, такой системой пополнения Академии наук новыми кадрами, при которой на постоянную работу в институты Академии будут зачисляться лишь наиболее талантливые молодые люди. Для этого предлагается ввести стажерство. Из лиц, оканчивающих вузы, имеющих склонность к научной работе, а также из числа молодых работников промышленности Академия наук отбирает некоторое число достойных кандидатов и зачисляет в качестве стажеров на 2—3 года для приобретения навыков научной работы под руководством крупных специалистов, имеющихся в Академии. По окончании стажировки примерно 90% направляются на постоянную работу в промышленность либо отраслевые институты, по распределению. И лишь небольшое их число, наиболее зарекомендовавших себя на научной работе — 10—15% от приема, по персональным заявкам оставляются для продолжения работы в Академии наук. Такая система, с одной стороны, позволит улучшить отбор для Академии наук, с другой, поможет подготовить более квалифицированных исследователей для промышленности.

Н. Н. Семенов призвал так же повысить требования к каждому научному сотруднику института и в особенности к руководящему составу, призванному не только обеспечивать высокое качество исследований, но и готовить хорошую смену. В виду большой важности поднятого вопроса было решено посвятить его обсуждению одно из ближайших общих собраний Отделения.

В числе серьезных недостатков в работе Бюро было отмечено, что Бюро Отделения не приняло эффективных мер для улучшения работы Ученых советов по проблемам. Недостаточно удовлетворительно работают Ученые советы даже по таким важным проблемам, как химия высокомолекулярных соединений, химия редких элементов. Хуже стал работать в последнее время также Научно-технический совет для координации работ в области химической переработки нефтяных углеводородов.

По докладу академика-секретаря развернулась широкая дискуссия, в которой приняли участие академики А. Е. Арбузов, Б. А Арбузов, А. П. Виноградов, С. И. Вольфкович, В. А. Каргин, В. Н. Кондратьев, С. С. Медведев, П. А. Ребиндер, В. И. Спицын, И. В. Тананаев, А. Н. Фрумкин, академик Латв. ССР А. И. Калнинь, члены-корреспонденты АН СССР С. Н. Данилов, С. З. Рогинский, доктора наук В. И. Иванов, А. В. Киселев, А. Б. Таубман, А. А. Трапезников и др.

Акад. В. И. Спицын отметил, что несмотря на определенные трудности перестройки, в 1959 г. в институте будут значительно расширены работы в области физической химии полимеров. Дирекция института принимает меры к тому, чтобы в институте проводились лишь актуальные исследования. На ряде конкретных примеров он показал недостаточность связи руководителей лабораторий и института с промышленностью. В. И. Спицын сделал ряд критических замечаний в адрес Бюро Отделения, в частности, высказал пожелание, чтобы директора институтов чаще приглашались на Бюро Отделения, а члены Бюро посещали бы институты. Акад. П. А. Ребиндер сообщил о задачах физико-химической механики полимеров, отметил трудности развития работ, обусловленные недостатком рабочих площадей. Акад. А. Н. Фрумкин сообщил о тех затруднениях, с которыми приходится сталкиваться институтам Отделения при выполнении работ по химии полупроводников. В частности, он отметил, что значительную роль в решении ряда вопросов этой проблемы мог бы сыграть институт общей и неорганической химии. В институте проведена значительная подготовительная работа, наметились определенные сдвиги в этой области, однако недостаточность рабочих площадей не позволяет поставить ряд работ, особенно по поискам новых методов получения сверхчистых веществ. Характеризуя состояние исследований по радиационной химии, он отметил, что в этой области необходимо резко усилить координацию работ, наметить важнейшие вопросы, выявить перспективность ряда направлений.

С большим интересом собрание прослушало выступление акад. А. Е. Арбузова, в котором он заострил внимание на необходимости широкой подготовки новых кадров для развития работ в области высокомолекулярных соединений. Он призвал глубоко продумать вопрос об эффективности «переключений» существующих кадров на новую тематику. Доктор хим. наук А. В. Киселев обратил внимание на тяжелое положение с химической литературой. Увеличение объемов журналов не поспевает за ростом количества статей. В результате редакционные портфели журналов перегружены. Во многих журналах статьи дожидаются выхода в свет 1—2 г. Далее он подчеркнул необходимость развития работ по статистической термодинамике, теории межмолекулярного взаимодействия, термохимии. Член-корр. АН СССР С. З. Рогинский говорил о необходимости иметь при Институтах опытные базы, отсутствие которых значительно задерживает внедрение, о неудовлетворительной работе ученых советов по проблемам, слабой координации работ, выполняемых в институтах различных ведомств.

Акад. АН Латв. ССР А. И. Калнинь поблагодарил Бюро Отделения от имени Латвийской академии за организационную помощь при создании новых химических институтов в Латвийской академии наук, сообщил о результатах работы Ученого совета по использованию пентозан-содержащего сырья. Опыт работы этого Совета полезно использовать многим Ученым советам по проблемам. Акад. И. В. Тананаев отметил правильность критики акад. Н. Н. Семенова, направленной в адрес руководства Института общей и неорганической химии, сообщил о тех трудностях, которые встали перед институтом в связи с развертыванием работ по неорганическим полимерам, и путях их преодоления.

С большим вниманием было прослушано выступление акад. В. А. Каргина. Отметив, что Н. Н. Семенов в своем докладе дал совершенно правильную оценку состояния работ по полимерам, он предупредил против развития таких работ, которые не направлены на решение узловых проблем, а относятся к частным, второстепенным вопросам. Конкретно, на примере работ, проводимых в Институте органической химии, Институте физической химии и ряде других Институтов, он показал, как иногда вместо действительного переключения на решение узловых вопросов, определяющих развитие той или иной области, занимаются «перекрашиванием» проводимых менее актуальных работ «в цвета полимерной тематики». В. А. Каргин отметил, что не все рекомендации Ученого совета по полимерам были проведены в жизнь. Член-корр. АН СССР С. Н. Данилов сообщил о совместной работе коллектива Института высокомолекулярных соединений, о задачах Института в связи с решениями майского Пленума.

О все возрастающем значении координации научных исследований, о необходимости устанавливать более тесные связи академических институтов с отраслевыми институтами и заводскими лабораториями говорил в своем выступлении академик С. И. Вольфкович. Акад. В. Н. Кондратьев посвятил свое выступление вопросам улучшения издательской деятельности. О необходимости при подведении итогов работ в Академии наук учитывать также те результаты, которые достигнуты в других учреждениях нашей страны, говорил акад. С. С. Медведев. В своем выступлении он сообщил также о перспективах развития работ по радиационной химии. Акад. А. П. Виноградов отметил, что Н. Н. Семенов сделал совершенно правильно, когда обратил основное внимание в докладе на имеющиеся недостатки. Это помогло более отчетливо осознать, что следует сделать, чтобы улучшить нашу ра-

боту. Он отметил также, что усиление работ по полимерной тематике неизбежно должно привести к подъему работ во всех смежных областях химии.

Общее собрание единодушно избрало директорами вновь созданных институтов Академии наук акад. Б. А. Арбузова — директором Института органической химии в г. Казани, акад. А. П. Топчиева — директором Института нефтехимического синтеза и акад. А. Н. Фрумкина — директором Института электрохимии. Общее собрание одобрило отчетный доклад академика-секретаря Отделения о деятельности Бюро Отделения и предложило в дальнейшем учитывать те замечания и пожелания, которые были высказаны в процессе обсуждения.

В. И. Евдокимов

ОТКРЫТОЕ ПИСЬМО

Старейший научный архив нашей страны, Архив Академии наук СССР, располагает крупнейшим в мире собранием рукописных наследий деятелей науки и техники. В Архиве имеется свыше 450 личных фондов и около тысячи коллекций рукописей академиков, членов-корреспондентов, профессоров, заслуженных деятелей науки и техники и других выдающихся ученых нашей Родины. Значительное место среди них занимает научное наследие ученых, работавших в области химических наук. Сейчас в Архиве хранится 38 личных фондов ученых-химиков; в их числе фонды 24 академиков и 6 членов-корреспондентов Академии наук СССР. Огромную ценность представляют для истории развития химических наук фонды академиков М. В. Ломоносова, Н. Н. Бекетова, А. М. Бутлерова, И. Х. Гамеля, Д. П. Коновалова, Н. С. Курнакова, С. В. Лебедева, А. Е. Фаворского и др. Сохранены в Архиве и изучаются нашими историками естествознания рукописные наследия члена-корреспондента АН К. Х. Гебеля, проф. Б. Н. Меншуткина и других ученых-химиков нашей Родины — советских и дореволюционных.

К сожалению, за последние три года в Архив поступило только два личных фонда ученых-химиков. Архивистам Академии еще предстоит большая работа по разысканию и сохранению рукописных наследий. Напомним, что за всю историю Академии наук было избрано 55 академиков по специальности «химия», но только от 24 из них более или менее полно сохранены рукописные материалы. Большая часть фондов умерших ученых еще не разыскана; некоторые из них, не сданные по разным причинам в Архив, окончательно погибли для науки.

Передача фондов ученых в Архив Академии дело сугубо добровольное. Но, к сожалению, не всегда родственники или иные наследники ученого понимают важность и необходимость сохранения для науки его рукописного наследия. Некоторые просто не знают, куда можно сдать личный архив, иные считают, что и дома достаточно хорошие условия для его сохранности. Однако такой взгляд неправилен. Только в Архиве Академии наук СССР рукописным наследиям ученых может быть обеспечена полная сохранность, научное описание их и использование в научных целях.

На хранение в Архив принимаются рукописи научных трудов и рабочие материалы к ним, документальные материалы, характеризующие биографию и деятельность ученого, автобиографические рукописи — воспоминания, дневники, литературные произведения ученого, иллюстративные материалы — фотографии, зарисовки, чертежи и т. п., научная и прочая переписка, рецензии, отзывы о трудах других лиц, а нередко и самые труды других авторов, находящиеся среди материалов данного ученого. Все такие материалы в совокупности и составляют личный фонд ученого. В отношении материалов, принятых на хранение от наследников, Архив строго выполняет все условия, которые иногда выставляются при сдаче фонда. В течение узаконенного срока за наследниками сохраняются права на авторский гонорар в случае издания рукописей ученого.

Архив получает на хранение личные фонды и от самих ученых. Такие материалы принимаются и обрабатываются по всем архивным правилам. Использование их в любых целях разрешает в письменном виде сам ученый, передавший в дар свой личный архивный фонд («фондообразователь», как его называют архивисты).

Никакой платы за хранение Архив не взыскивает. В свое время на хранение в Архив АН СССР сдали собственные личные фонды академики В. Л. Комаров и С. А. Жебелев, чл.-корр. В. Н. Бенешевич и др. Части своих личных архивов сдали академик Е. Н. Павловский, чл.-корр. АН СССР П. В. Ернштедт и другие ученые.

Мы обращаемся ко всем ученым — химикам Советского Союза, независимо от их мест жительства, с просьбой содействовать сохранению рукописных наследий выдающихся деятелей отечественной химии путем передачи в Архив АН СССР. Мы просим сообщать Архиву о местонахождении подобных личных архивов или отдельных рукописей, а также использовать возможность передачи своих личных фондов в Архив Академии наук СССР самими учеными.

Г. А. Князев и Ю. А. Виноградов

Адреса для сообщений: Архив Академии наук СССР,

Ленинград, В-164, Университетская наб. 1, телефон А 2-61-84.

Московское отделение архива, Москва, В-71, Ленинский проспект, 14, телефон В 3-26-52.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 15 руб.